

1907.

M 1.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON

F. A. C. GRELL, L. W. GILBERT, J. C. POCHENDORFF, G. v. R. WIEDENMANN, P. BRUNS.

VIERTE FOLGE.

BAND 22. HEFT 1.

MIT EINER TAFEL.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ROSSPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
16 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.*

(Ausgegeben am 28. December 1906.)

Inhalt.

	Seite
1. L. Holborn und S. Valentiner. Eine Vergleichung der optischen Temperaturskale mit dem Stickstoffthermometer bis 1600°	1
2. Otto Lummer. Die „Interferenzkurven gleicher Neigung“ im polarisierten Lichte	49
3. Albert Wigand. Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente	64
4. Albert Wigand. Über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente. (Hierzu Taf. I.)	99
5. Leo Grunmach. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von verflüssigtem Sauerstoff und verflüssigtem Stickstoff	107
6. Max Toepler. Über Funkenspannungen (Nachtrag)	119
7. W. Voigt. Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Eisenglanz	129
8. Leo Grunmach. Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle (nach gemeinsamem mit Hrn. Dr. Franz Weidert ausgeführten Versuchen)	141
9. A. Einstein. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme	180
10. Friedrich Kohlrausch. Über Kapillarität und Tropfengröße; Nachtrag	191
11. Walter P. White. Bemerkungen über die Juliusche Galvanometeraufhängung	195
12. P. H. Eykman und A. P. H. Trivelli. Über die Lichteinwirkung auf photographische Platten	199
13. Ludwig Behiller. Über die Poissonsche Konstante des Kautschuks	204

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Geh. Hofrat Prof. Dr. W. Wien, Würzburg, Fleischerring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

VIERTE FOLGE.

BAND 22.

ANNALEN DER PHYSIK.

VON ROSENBLUTH, M. PLANCK, G. QUINCE, G. QUINCE, G. QUINCE,

UND ANDEREN PHYSIKERN.

VIERTE FOLGE.

HEFT 22.

DES DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN VEREINS.

BAND 22.

HEFT 22.

M. PLANCK

VERLAGSSTELLE

W. WIEN UND M. PLANCK.

ALLE RECHTE SIND VORBEHALTEN.



LEIPZIG, 1897.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

Faint, illegible text at the top of the page, possibly bleed-through from the reverse side.

ANNALS DER PHYSIK

VERLAG VON

HARZ

Main body of faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

BAND 22.

DER GANZEN REIHE 827. BAND.

3006

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINEM PORTRÄT UND VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1907.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON
RUDOLF CUNY, F. R. S. E. & F. R. S. G. & H. R. H. S. G.

VIERTER BAND

HEFT III.

3006

LEIPZIG, 1877.

VERLAGSSTELLE:

WILHELM ENGELMANN'S VERLAGSBUCHHANDLUNG
IN LEIPZIG, NEUBAUSTRASSE 10.

DRUCKER:

JOHANNES JOHANNESSEN'S VERLAGS-
ANSTALT IN LEIPZIG, BÜCHERSTRASSE 1.

VERLAGSSTELLE:

M. H. W. G.

VERLAGSSTELLE:

W. WILK, LEIPZIG.

ALLE RECHTE SIND VORBEHALTEN.



LEIPZIG, 1877.

VERLAG VON JOHANNES AMBRUSIUS BARTH

24 Se'07

Inhalt.

Vierte Folge. Band 22.

Erstes Heft.

	Seite
1. L. Holborn und S. Valentiner. Eine Vergleichung der optischen Temperaturskale mit dem Stickstoffthermometer bis 1600°	1
2. Otto Lummer. Die „Interferenzkurven gleicher Neigung“ im polarisierten Lichte	49
3. Albert Wigand. Über spezifische Wärme und spezifisches Gewicht der allotropen Modifikationen fester Elemente	64
4. Albert Wigand. Über Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme fester Elemente. (Hierzu Taf. I.)	99
5. Leo Grunmach. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung von verflüssigtem Sauerstoff und verflüssigtem Stickstoff	107
6. Max Toepler. Über Funkenspannungen (Nachtrag).	119
7. W. Voigt. Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Eisenglanz	129
8. Leo Grunmach. Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle (nach gemeinsam mit Hrn. Dr. Franz Weidert ausgeführten Versuchen)	141
9. A. Einstein. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme	180
10. Friedrich Kohlrausch. Über Kapillarität und Tropfengröße; Nachtrag	191
11. Walter P. White. Bemerkungen über die Juliusche Galvanometeraufhängung	195
12. P. H. Eykman und A. P. H. Trivelli. Über die Lichteinwirkung auf photographische Platten	199
13. Ludwig Schiller. Über die Poissonsche Konstante des Kautschuks	204

Ausgegeben am 28. Dezember 1906.

Zweites Heft.

	Seite
1. Otto Schönrock. Zur Abhängigkeit der Breite der Spektrallinien vom Druck	209
2. P. Dobler. Über die Sekundärstrahlung, welche entsteht, wenn die β -Strahlen des Radiums dünne Metallschichten treffen und den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit der primären Strahlen, Schichtdicke und Intensität der Sekundärstrahlen. (Hierzu Taf. II.)	227
3. Josef R. von Geitler. Über die Absorption und das Strahlungsvermögen der Metalle für Hertzsehe Wellen	246
4. C. Fischer. Experimentelle Untersuchung gekoppelter Kondensatorkreise	265
5. Rudolf Ladenburg. Über die innere Reibung zäher Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit vom Druck	287
6. J. S. Sachs. Elektrische Schwingungen in Spulen mit metallischen Kernen	310
7. Boris Weinberg. Über die innere Reibung des Eises. II.	321
8. Ernst Giesing. Untersuchungen ebener Reflexionsbeugungsgitter mit Rücksicht auf ihre Brauchbarkeit zur absoluten Messung von Lichtwellenlängen	338
9. Godfrey H. Thomson. Über den Durchgang Hertzseher Wellen durch Gitter	365
10. Géza Zemplén. Über die Oberflächenspannungen wässriger Lösungen. II.	391
11. B. Walter. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Heinrich Schnell: Untersuchungen am Funkeninduktor mit Quecksilberunterbrecher	397
12. P. Gruner. Bemerkungen zu der Arbeit: „Über den Zerfall von Radium A, B und C, II. Mitteilung“, von Herrn H. W. Schmidt	399

Ausgegeben am 5. Februar 1907.

Drittes Heft.

1. Emil Kohl. Über die dielektrischen Verschiebungsgleichungen für schnelle Schwingungen in ruhenden Mitteln	401
2. A. Bestelmeyer. Spezifische Ladung und Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen	429
3. Léon Schames. Über die Abhängigkeit der Hysteresiswärme und der Permeabilität des Eisens von der Frequenz des Wechselfeldes	448
4. O. Lehmann. Über die van der Waalssche Formel und die Kontinuität der Aggregatzustände, Erwiderung an K. Fuchs	469
5. R. Gans. Zur Theorie des Ferromagnetismus. 1. Mitteilung: Gibt es wahren Magnetismus?	481

	Seite
6. Walter Block. Untersuchungen am stromliefernden Daniell- element	505
7. J. Traube. Volumen und Valenz. Atom und Elektron . . .	519
8. Günther Schulze. Spannungsgefälle an Aluminiumanoden .	543
9. F. Dolezalek und H. G. Möller. Über Beseitigung der un- gleichmäßigen Stromverteilung in Wechselstromleitern . . .	559
10. A. Einstein. Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes vom thermodynamischen Gleichgewicht und über die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der Elementarquanta	569
11. N. Schiller. Eine Bemerkung über die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur und der kinetischen Energie eines thermodynamischen Systems	573
12. Ludwig Silberstein. Elektromagnetische Grundgleichungen in bivectorieller Behandlung	579
13. F. W. Adler. Über die Mach-Lippmannsche Analogie zum zweiten Hauptsatz	587
14. R. Küch und T. Retschinsky. Temperaturmessungen im Quecksilberlichtbogen der Quarzlampe	595
15. J. D. van der Waals jr. Zur Frage der Wellenlänge der Röntgenstrahlen	603
16. V. Dvořák. Bemerkung zu der Arbeit von W. Zernov: „Über absolute Messungen der Schallintensität“	606

Ausgegeben am 5. März 1907.

Viertes Heft.

1. F. Henning. Über den Sättigungsdruck des Wasserdampfes. (Hierzu Taf. III.)	609
2. F. Henning. Über die Ausdehnung fester Körper bei tiefer Temperatur	631
3. H. Brandes. Über die Dämpfung und Energieausnutzung einiger Senderanordnungen der drahtlosen Telegraphie . . .	640
4. F. Conrat. Über Messung des Strahlungsdekrementes stab- förmiger Leiter	659
5. Heinrich Glaser. Über die innere Reibung zäher und plastisch- fester Körper und die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes	694
6. O. Lummer und R. Kynast. Spektralapparat für Polarisations- und Phasendifferenzmessungen	721
7. R. Kynast. Über die bei der Reflexion an isotropen, durch- sichtigen Medien auftretenden Phasenverschiebungen	726
8. K. Bädeker. Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen . .	749
9. Theodor Lohnstein. Weiteres zur Theorie der fallenden Tropfen, nebst einem Rückblick auf ältere theoretische Versuche	767
10. F. W. Adler. Über die Formulierung des ersten Hauptsatzes für Gase	782

	Seite
11. F. Hasenöhr. Zur Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraume	791
12. W. Wien. Über die Berechnung der Impulsbreite der Röntgenstrahlen aus ihrer Energie	798
13. Ernst Giesing. Berichtigung zu meiner Abhandlung: „Untersuchungen ebener Reflexionsbeugungsgitter etc.“	798
14. A. Einstein. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Die Plancksche Theorie der Strahlung etc.“	800

Ausgegeben am 4. April 1907.

Fünftes Heft.

1. E. Grüneisen. Die elastischen Konstanten der Metalle bei kleinen Deformationen. I. Der dynamisch und statisch gemessene Elastizitätsmodul	801
2. R. Küch und T. Retschinsky. Untersuchung über selektive Absorption im Quecksilberlichtbogen. (Hierzu Taf. IV, Figg. 1 u. 2.)	852
3. Kurd von Mosengeil †. Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum	867
4. Bruno Monasch. Über den Energieverlust im Dielektrikum in wechselnden elektrischen Feldern	905
5. Franz Kiebits. Interferenzversuche mit freien Hertzschen Wellen	948
6. Hans Geiger. Strahlungs-, Temperatur- und Potentialmessungen in Entladungsröhren bei starken Strömen	973
7. Hans Lohmann. Beobachtungen zur Herstellung und Messung hoher Spannungen	1008

Ausgegeben am 2. Mai 1907.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Porträt von P. Curie.

Tafel I. Wigand.

„ II. Dobler.

„ III. Henning.

„ IV. Küch u. Retschinsky, Figg. 1 u. 2.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 22.

1. Eine Vergleichung der optischen Temperaturskala mit dem Stickstoffthermometer bis 1600° ; von L. Holborn und S. Valentiner.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Die vorliegende Arbeit enthält zunächst Beobachtungen mit dem Stickstoffthermometer zwischen 1100 und 1600° C., die an ein Thermoelement aus Platin-Platinrhodium angeschlossen wurden. Das so geeichte Element haben wir sodann für die Messung des schwarzen Körpers benutzt, um auf photometrischem Wege das Gesetz der schwarzen Strahlung im sichtbaren Gebiet zu prüfen.

Der erste Teil bildet die Fortsetzung früherer Versuche¹⁾ mit dem Stickstoffthermometer, die bis 1130° reichten und ergaben, daß die Thermokraft des Elementes aus Platin-Platinrhodium zwischen 250 und 1100° mit großer Genauigkeit durch eine quadratische Formel dargestellt werden kann. Auch für die Thermoelemente aus anderen Platinmetallen wurde dasselbe Gesetz gültig befunden mit Ausnahme des Palladiums. Ferner zeigten verschiedene Thermoelemente bis 1500° untereinander noch keine Abweichungen, wenn ihre Angaben nach der zwischen 250 und 1100° gültigen quadratischen Formel extrapoliert werden.²⁾

Die durch die Formel des Thermoelementes bestimmte Temperaturskala, die durch die Bestimmung verschiedener Schmelzpunkte festgelegt wurde, liegt den Untersuchungen zugrunde, die einerseits Lummer und Pringsheim, andererseits Paschen und Wanner über die Gesetze der schwarzen Strahlung angestellt haben. Es kamen bei diesen Unter-

1) L. Holborn u. A. Day, Wied. Ann. 65. p. 817. 1899 und Ann. d. Phys. 2. p. 505. 1900.

2) Später hat Harker (Proc. Roy. Soc. A. 76. p. 285. 1905) diese Übereinstimmung bis zum Schmelzpunkt des Platins bewiesen.

suchungen Temperaturen bis 1400° in Frage, für die die Abweichungen vom Gesetz im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenze lagen.¹⁾ Nur einmal wurde diese überschritten bei der Temperatur von 1373° . Hier fanden Lummer und Pringsheim²⁾ bei der Prüfung der Beziehung

$$E_{\lambda} T^{-5} = \text{const.},$$

nach der das Maximum der Energie mit der absoluten Temperatur T ansteigt, daß die vom Thermoelement angezeigte Temperatur um $7,5^{\circ}$ zu vergrößern ist, wenn der aus den Messungen zwischen 250 und 1370° C. gemittelte Wert der Konstanten zugrunde gelegt wird.

Speziell bei der Untersuchung der schwarzen Strahlung im sichtbaren Gebiet, die sich einfach auf photometrischem Wege ausführen läßt, ergab sich die Gültigkeit des Wienschen Gesetzes

$$\log \text{nat} \frac{H_2}{H_1} = \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

für die Abhängigkeit der Helligkeit H einer bestimmten Wellenlänge λ von der absoluten Temperatur T . Für den Wert der Konstanten c fand Wanner³⁾ zwischen 720 und 1300° C. im Mittel die Zahl 14510 , während Lummer und Pringsheim⁴⁾ 14580 zwischen 790 und 1430° erhielten. Die beobachteten Wellenlängen lagen zwischen $0,64$ und $0,48 \mu$.

Bei der Wiederholung dieser Versuche sind wir zu einem etwas anderen Ergebnis gelangt. Zwischen 800 und 1450°

1) O. Lummer u. E. Pringsheim sprechen sich hierüber folgendermaßen aus: „Durch Extrapolation der empirischen Formeln für die thermoelektrische Kraft dieser Elemente konnten obige Gesetze (der schwarzen Strahlung) bis über 1400° C. bestätigt werden. Diese Versuche kann man als eine *Eichung der Thermoelemente zwischen 1150 und 1400° C. mit Hilfe der neuen strahlungstheoretischen Temperaturskala* betrachten, eine Eichung, welche ergeben hat, daß auf diesem Gebiete die thermoelektrische Kraft demselben Gesetze folgt, welches bei weniger hoher Temperatur mit dem Gasthermometer gefunden worden war.“ (Physik. Zeitschr. 3. p. 98. 1901.)

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1899. p. 218 u. ff.

3) H. Wanner, Ann. d. Phys. 2. p. 141. 1900.

4) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 1901. p. 42.

finden wir zwar bei Annahme derselben Temperaturskale einen Wert für c , der im Mittel etwa 14600 beträgt. Dieser Wert ist aber nicht konstant, sondern er wächst von etwa 14200 bis 15000 in dem untersuchten Bereich mit steigender Temperatur. Wir erklärten uns diese Abweichung durch einen Fehler in der Temperaturskale und fanden diese Vermutung durch die Fortsetzung der luftthermometrischen Messungen bestätigt.

Diese wurden mit zwei Gefäßen ausgeführt, und zwar mit einem schon früher bis 1130° benutzten Platiniridiumgefäß und mit einem neuen aus reinem Iridium. Sehen wir von den Beobachtungen mit dem letzteren ab, die aus verschiedenen Gründen nur eine geringere Genauigkeit beanspruchen können, so ist doch auch die jetzt mit dem ersten Gefäß über 1100° erreichte nicht so hoch zu schätzen, wie bei den tieferen Temperaturen.¹⁾ Es liegt dies nur zum geringeren Teil an der größeren Unsicherheit der Korrekturen des Luftthermometers, deren Einfluß bekanntlich mit wachsender Temperatur zunimmt. Bedeutendere Schwierigkeiten bereiteten die Ungleichmäßigkeit in der Temperaturverteilung des Ofens und das zu vergleichende Thermolement. Dieses ist bei Temperaturen über 1100° , besonders in der Nähe anderer glühender Platinmetalle, wie Thermometergefäß und Heizblech, der Verunreinigung durch Zerstäubung ausgesetzt. Als Schutz hiergegen erwiesen sich allein Röhren aus Quarzglas geeignet. Die Grenze ihrer Brauchbarkeit, die uns bei 1600° erreicht schien, setzte zunächst auch den Messungen mit dem Luftthermometer ein Ziel.

Die optischen Messungen an dem schwarzen Körper wurden mit dem Lummer-Brodhunschen Spektralphotometer ausgeführt und reichen bis 1570° . Die Konstante c des Wienschen Gesetzes fanden wir im Mittel zu 14200.

Außerdem wurde noch das optische Pyrometer²⁾ zur Untersuchung herangezogen. Der Einfachheit halber werden hier

1) Soweit man aus der Übereinstimmung verschiedener Beobachter schließen kann, die teilweise verschiedene Methoden benutzen, beträgt die absolute Genauigkeit der Temperaturen bei 1000° etwa 2–3°; bei relativen Messungen mit dem Thermolement erreicht man ungefähr die doppelte.

2) L. Holborn u. F. Kurlbaum, *Ann. d. Phys.* 10. p. 225. 1903.

farbige Gläser statt der spektralen Zerlegung benutzt. Dies ist kein Nachteil, solange man den Beobachtungen direkte Eichungen mit dem schwarzen Körper zugrunde legt. Die ungenaue Kenntnis der Wellenlänge führt aber zu Ungenauigkeiten, wenn man mit dem Instrument die Temperaturskale nach dem Strahlungsgesetz fortsetzen will. Wir haben deshalb die wirksame Wellenlänge des Apparates aus dem Strahlungsgesetz abzuleiten versucht. Unter der Annahme der alten Temperaturskale zeigt die Wellenlänge ebenso wie die Konstante c einen ausgesprochenen Gang mit der Temperatur, während sie sich innerhalb der Fehlergrenze als konstant erwies, wenn man der Temperaturmessung durchweg das Stickstoffthermometer zugrunde legte.

Im Anschluß an die Beobachtungen mit dem Stickstoffthermometer wurde der Schmelzpunkt des Palladiums neu bestimmt: er ergab sich zu 1575° . Auf optischem Wege erhielten wir 1570 und 1582° , je nachdem der schwarze Körper bei stationärer Temperatur mit Thermoelement oder bei veränderlicher Temperatur ohne Thermoelement beobachtet wurde. Für den Schmelzpunkt des Platins, der nur nach dem letzten Verfahren gemessen wurde, fanden wir 1790° .

I. Luftthermometrische Messungen.

A. Messungen mit dem Platiniridiumgefäß (20 Proz. Ir).

1. Versuchsanordnung.

Manometer. Wie in den früheren Arbeiten über das Luftthermometer bei hohen Temperaturen wurde auch jetzt das Verfahren mit konstantem Volumen angewandt. Für die Druckmessung diente der von Fuess bezogene Apparat, der früher beschrieben und l. c. p. 821 abgebildet ist. Um den schädlichen Raum möglichst zu verkleinern, ersetzten wir den Manometerschenkel A (Fig. 1), der mit dem Luftthermometergefäß in Verbindung steht, durch einen engeren. Das neue Rohr, das nahezu dasselbe Lumen besitzt, wie der offene Manometerschenkel, wurde nach dem Vorgang von Chappuis in derselben Weise wie das alte durch eine gut gepaßte Stahlkappe mit ebener Endfläche abgeschlossen, die auf das Glasrohr mit Siegellack sorgfältig aufgekittet wurde und eine nur $0,3$ mm lange Spitze für die Einstellung trug; hierdurch wurde

der schädliche Raum über der Quecksilberkuppe (abgesehen von der Platinkapillare) von $0,4 \text{ cm}^3$ auf $0,2 \text{ cm}^3$ herabgedrückt. Die Verbindung des Raumes über der Kuppe mit der zum Gefäß führenden Platinkapillare war in gleicher Weise, wie früher, hergestellt.

Eine zweite wesentliche Veränderung bestand darin, daß die ursprünglich direkte kapillare Verbindung des Manometerschenkels mit dem Gefäß durch ein kleines kapillares Glas-T-Stück *B* unterbrochen wurde. In zwei der drei Öffnungen waren die Enden der zum Manometer bez. zum Gefäß führenden Platinkapillare eingekittet, das dritte Ende war an eine Reihe von fünf auskalibrierten Gefäßen von abnehmendem Volumen ($5,9643$; $3,9950$; $2,5392$; $1,4864$; $0,9648 \text{ cm}^3$) angeblasen, die untereinander durch kurze, mit Teilungen versehene Kapillaren verbunden waren. Die in einem Wasserbad *W* befindlichen Zusatzvolumina dienten zu volumetrischen Zwecken und waren während der Temperaturmessungen mittels einer unten durch Gummischlauch angeschlossenen Füllkugel *K* mit Quecksilber gefüllt. Durch diesen Teil des Apparates geschah auch die Füllung des Gefäßes mit Stickstoff, indem ein durch den Hahn H_1 abschließbares, schräg nach oben gebogenes Ansatzstück unterhalb der Volumina zu dem Stickstoffentwicklungs- und Reinigungsapparat bez. zur Luftpumpe führte, so daß wir auf ein Ansatzrohr am Manometerschenkel *A* verzichten konnten. Um beim Einführen des Quecksilbers in die Volumina keine Luftbläschen mit hinaufzuführen, ließen wir das fünfteilige Gefäß in eine ca. 80 cm lange Röhre *R* endigen, die unten umgebogen und mit einem Luftfang *L* und einem Hahn H_2 versehen war. Vor dem Einleiten von Stickstoff in den Apparat wurde die Röhre zunächst nur bis zu geringer

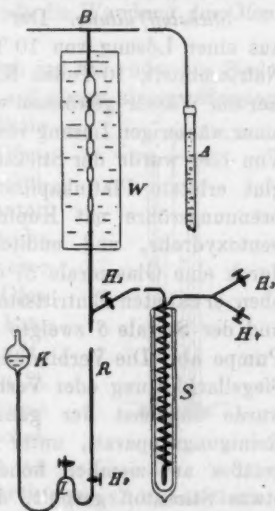


Fig. 1.

mit Quecksilber gefüllt. Durch diesen Teil des Apparates geschah auch die Füllung des Gefäßes mit Stickstoff, indem ein durch den Hahn H_1 abschließbares, schräg nach oben gebogenes Ansatzstück unterhalb der Volumina zu dem Stickstoffentwicklungs- und Reinigungsapparat bez. zur Luftpumpe führte, so daß wir auf ein Ansatzrohr am Manometerschenkel *A* verzichten konnten. Um beim Einführen des Quecksilbers in die Volumina keine Luftbläschen mit hinaufzuführen, ließen wir das fünfteilige Gefäß in eine ca. 80 cm lange Röhre *R* endigen, die unten umgebogen und mit einem Luftfang *L* und einem Hahn H_2 versehen war. Vor dem Einleiten von Stickstoff in den Apparat wurde die Röhre zunächst nur bis zu geringer

Höhe mit Quecksilber gefüllt und nach Abschluß des Hahnes H_2 mit evakuiert. Nachdem ein bestimmtes Quantum Stickstoff eingeleitet worden war, ließen wir das Quecksilber zunächst so hoch steigen, daß es eben durch den Hahn H_1 hindurchtrat; nach Abschluß dieses Hahnes wurde das Quecksilber weiter gehoben, um die Volumina zu füllen.

Die Manometerablesung geschah wie früher.

Stickstofffüllung. Der zur Füllung dienende Stickstoff war aus einer Lösung von 10 Teilen Ammoniumchlorid, 10 Teilen Natriumnitrit, 10 Teilen Kaliumbichromat in 90 Teilen destilliertem Wasser gewonnen worden und in einem Gasometer über einer wässerigen Lösung von Pyrogallol und Ätzkali aufgefangen. Von hier wurde der Stickstoff durch Kalilauge, eine auf Weißglut erhitzte Platinkapillare, eine auf Rotglut erhitzte Verbrennungsröhre mit Kupfer und Kupferoxyd, ein Phosphor-pentoxydrohr, und endlich nach Passieren des Hahnes H_3 durch eine Glasspirale S , die in flüssige Luft tauchte, zu der oben erwähnten Eintrittsstelle geleitet; zwischen dem Hahn H_3 und der Spirale S zweigte eine Leitung mit dem Hahn H_4 zur Pumpe ab. Die Verbindungen waren sämtlich entweder durch Siegelackkittung oder Verblasen hergestellt. Vor der Füllung wurde zunächst der ganze Apparat (Luftthermometer und Reinigungsapparat), unter Erwärmung des Luftthermometergefäßes auf ziemlich hohes Vakuum ausgepumpt, dann mit etwas Stickstoff gespült, darauf nochmals ausgepumpt. Der Reinigungsapparat wurde alsdann durch den Hahn H_3 abgeschlossen und mit Stickstoff gefüllt, der andere Teil auf äußerstes Vakuum ausgepumpt unter gleichzeitigem Erwärmen des Gefäßes auf etwa 1300° , danach noch ein- zweimal gespült und dann endlich mit einem solchen Quantum gefüllt, daß bei ca. 1200° der Druck eine Atmosphäre betrug, damit während der Messung eine Deformation des Gefäßes durch starken Über- oder Unterdruck bei hoher Temperatur vermieden wurde.

Elektrische Heizung. Bei den früheren Messungen befand sich das Luftthermometergefäß in horizontaler Lage, so daß zugunsten einer gleichmäßigen Temperaturverteilung ein horizontal angeordneter, elektrisch geheizter Ofen zur Verwendung kommen konnte. Im Gegensatz hierzu mußten wir bei den vorliegenden Messungen auf den Vorteil der horizontalen

Lagerung verzichten; wir stellten Gefäß und Ofen vertikal, um einen Nebenschluß des Heizstromes durch das an das Stickstoffthermometer anzuschließende Thermoelement sicherer vermeiden zu können.¹⁾ Hierzu reichen bei Temperaturen über 1200° die gebräuchlichen Schutzröhren nicht aus, da alle in Betracht kommenden Materialien dann leitend werden. Nur Luft gewährt noch eine sichere Isolation; das Schutzrohr des Thermoelements darf deshalb nirgends die Wandung des Ofens oder die des Gefäßes berühren.

Das Gefäß ruhte, wenn es sich im Eis- oder im Siedepapparat befand, mit seinem Boden auf einem kleinen Messingdreifuß, der in dem betreffenden Badesand stand; befand sich das Gefäß im Ofen, so stand es auf einem Schamottedeckel, der in solcher Höhe durch ein von unten in den Ofen geschobenes Schamotterrohr getragen wurde, daß das Gefäß eine ziemlich symmetrische Lage im Ofen einnahm. Dieser bestand aus drei konzentrischen Röhren aus Marckquardt-scher Masse von je 50 cm Länge (Fig. 2), die durch $\frac{1}{2}$ cm breite Zwischenräume getrennt waren. Die Heizung geschah durch einen Zylinder aus Platinfolie von 0,01 mm Wandstärke und 5,5 cm Durchmesser, der über das innerste Rohr gezogen war. Eine Akkumulatorenbatterie von 16 oder 24 Volt Spannung lieferte den Heizstrom; im stationären Zustande gaben 100, 125 und 135 Amp. eine Temperatur von 1100, 1450 und 1600°.

Nach dem Anheizen blieb die Temperatur ohne weitere Regulierung des Heizstromes befriedigend konstant. Die kleinen Schwankungen, die stetig verliefen, überstiegen während einer ganzen etwa 2 Std. dauernden Beobachtungsreihe durchschnittlich nicht den Betrag von 3°.

Einen Nachteil der vertikalen Anordnung des Ofens bildet die stärkere Ungleichmäßigkeit der Temperaturverteilung. Sie

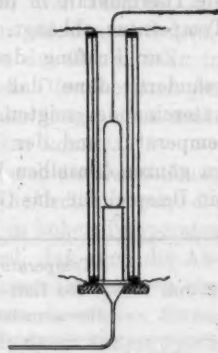


Fig. 2. $\frac{1}{13}$ nat. Größe.

1) Bei Anwendung von Wechselstrom, der uns bisher in ausreichender Konstanz nicht zur Verfügung stand, würde man vielleicht die vorteilhaftere horizontale Anordnung beibehalten können.

wurde bei jeder Beobachtungsreihe neu bestimmt und öfter durch Verschiebung der Asbesthüllen geändert, die das äußerste Schutzrohr des Ofens umgaben. Bei der Messung wurde so verfahren, daß die Lötstelle des Thermoelements um bekannte Strecken längs des Gefäßes verschoben und an jeder Stelle die Thermokraft und gleichzeitig das Luftthermometer mehrfach abgelesen wurden. Nachdem alsdann alle Werte für die Thermokraft auf dieselbe Temperatur des Luftthermometers reduziert waren, wurden sie auf graphischem Wege gemittelt. Das Mittel entspricht alsdann der Temperatur des Luftthermometers unter der hier ohne Bedenken zulässigen Voraussetzung, daß die Thermokraft in dem beobachteten Bereiche linear von der Temperatur abhängt.

Zur Prüfung des Verfahrens haben wir das Gefälle oft geändert, ohne daß die Ergebnisse größere Abweichungen untereinander zeigten. Da der Unterschied zwischen der Mitteltemperatur und der maximalen Temperatur überall ungefähr im ganzen denselben Wert besaß, so genügt es, zur Beurteilung ein Beispiel für das Gefälle anzugeben. In der ersten Kolonne

3. Juli 1906	Temperatur des Luft- thermometers	Thermokraft	Lage der Lötstelle	Thermokraft red. a. 1124°
1 ^h 25,5 ^m	1122,7°	10745 MV	17,6 cm	10761 MV
12 22,5	1124,8	10857	16,4	10847
1 20	1122,8	10863	15,7	10877
12 29	1124,8	11001	14,3	10991
1 18,5	1122,9	10998	12,9	11006
12 35	1123,8	11083	12,8	11035
12 42	1123,5	11062	10,1	11068
1 14	1123,1	11023	8,55	11034
12 48	1123,6	11087	6,55	11092
1 9	1123,2	11054	5,8	11064
12 52,5	1123,4	11100	4,9	11107
1 5	1123,3	11081	1,15	11089
1 0	1123,4	11094	0,5	11101

der Zusammenstellung ist die Beobachtungszeit angegeben und in der zweiten die am Luftthermometer zu dieser Zeit beobachtete Temperatur (aus zwei Ablesungen gemittelt). Die dritte

Kolumne enthält die Thermokraft des benutzten Elementes *O*, wenn sich dessen Lötstelle in der aus der vierten Kolumne zu ersehenden Höhe über dem Boden des Gefäßes befand. Die fünfte Kolumne enthält die elektromotorischen Kräfte für dieselben Stellen, befreit von dem Gang mit der Zeit, und zwar für eine konstante Temperatur von 1124° des Luftthermometers.

Die elektromotorische Kraft des Thermoelementes wurde in derselben Weise wie früher mit dem Kompensationsapparat gemessen. Die kalte Lötstelle befand sich stets auf der Temperatur von 0° .

Anordnung des Thermoelementes. Um das Thermoelement bequem im Ofen verschieben zu können, war zunächst zur Isolation der beiden Schenkel voneinander ein dünnes Schutzrohr über den einen Draht geschoben und das Ganze dann in eine weitere Röhre gesteckt, die aus dem Ofen herausragte. Sie war hier an einem Halter befestigt, der längs eines senkrechten, getheilten Stabes verschoben werden konnte.

Da eine Änderung der Thermokraft durch die Zerstäubung des Heizzylinders und des Gefäßes zu befürchten war, die bekanntlich bei Gegenwart von Sauerstoff in hoher Temperatur auftritt (vgl. unten), haben wir dieses Übel, das auch die Abnutzung des Heizbleches sehr befördert, zunächst dadurch eingeschränkt, daß wir durch den Ofen einen dauernden Strom von käuflichem Stickstoff leiteten. Er wurde durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet, anfangs auch durch glühendes Kupfer von Sauerstoff befreit, welches indessen als unnötig erkannt und später aufgegeben wurde. An das untere Ende des Ofens war möglichst luftdicht (Asbestdichtung) ein Nickeltrichter angesetzt (vgl. Fig. 2), in dessen Spitze der Stickstoff eintrat; in der Stunde wurden 10 Liter verbraucht.

Ferner wurden als Schutz für das Thermoelement Röhre aus Quarzglas gewählt; das äußere weitere Rohr, dessen im Ofen befindliches Ende geschlossen war, hatte einen Durchmesser von 4 mm und enthielt neben dem einen blanken Draht noch eine 1 bis 2 mm weite Kapillare, die den zweiten Schenkel einschloß. Später haben wir wohl auch eine einzige enge Röhre über das ganze Element gezogen und diese dann in der Knallgasflamme an der Lötstelle U-förmig gebogen.

Daß das Thermoelement unter diesen Vorsichtsmaßregeln bei der Messung mit dem Platiniridiumgefäß nicht merklich angegriffen wurde, konnten wir dadurch feststellen, daß vorher und nachher das Element bei genau gleicher Anordnung im Ofen für den Goldschmelzpunkt die gleiche elektromotorische Kraft zeigte:

26. Mai . . . 10295 MV

27. Juni . . . 10287 "

Der Differenz von 8 MV entspricht eine Temperaturdifferenz von $0,7^{\circ}$, die innerhalb der Fehlergrenze liegt. Dagegen ist zu vermuten, daß die unten beschriebenen, früher angestellten Versuche mit dem Gefäß aus reinem Iridium bei den höchsten Temperaturen wegen eines weniger wirksamen Schutzes eine ungenauere Bestimmung der Thermokraft geliefert haben.

Da das Quarzrohr im Ofen nirgends anliegen durfte, der verfügbare Raum zwischen Wand und Luftthermometergefäß aber nur eng war und später noch enger wurde, als das Ofenrohr nach der Heizung auf 1600° erst gar brannte und dabei schwand, so brachten wir in der Leitung des Heizstromes einen Kommutator an und kontrollierten nach jeder Verschiebung des Thermoelementes, ob ein Einfluß des Heizstromes auf das Thermoelement vorlag oder nicht. Wenn sich die Thermokraft nur unwesentlich beim Kommutieren änderte, wurde die Beobachtung fortgesetzt; traten dagegen größere bleibende Änderungen auf, so wurde die Lage des Elementes verbessert.

2. Schädlicher Raum.

Vor dem Zusammensetzen des Luftthermometers und Manometers wurde der schädliche Raum durch Ausmessen der Dimensionen gefunden. Er setzt sich zusammen aus folgenden Teilen:

Schädlicher Raum im Manometerschenkel über dem Quecksilber bis zur Stahlkappe: $0,15 \text{ cm}^3$;

Kapillare durch die Stahlkappe und Platinkapillare (Durchmesser $0,95 \text{ mm}$): $0,28 \text{ cm}^3$.

Raum in dem Glas-T-Stück über den Zusatzvolumina: $0,07 \text{ cm}^3$.

Platinkapillare von dort bis zum Gefäß pro 1 cm : $0,0073 \text{ cm}^3$.

Die letztgenannte Platinkapillare reichte bis dicht an das Gefäß, nachdem die bei den früheren Versuchen daran sitzende Platiniridiumkapillare bis auf 2 cm abgeschnitten und an ihrer Stelle die Platinkapillare angeschweißt worden war. Befand sich das Gefäß im Siedeapparat oder im elektrisch geheizten Ofen, so kam als schädlicher Raum 51 cm der Platinkapillare in Betracht (= 0,37 cm³), bei Eispunktsbestimmungen wegen größerer Eintauchtiefe 46 cm (= 0,33 cm³).

Als Temperatur des schädlichen Raumes vom Quecksilber des Manometerschenkels an bis einige Zentimeter der Platinkapillare hinter dem Glas-T-Stück wurde die an einem Quecksilberthermometer in der Stahlkappe abgelesene Temperatur benutzt, für den Rest des schädlichen Raumes wurde das je nach der Höhe der Temperatur des Ofens verschieden starke, wiederholt elektrisch gemessene Temperaturgefälle längs der Kapillare berücksichtigt. Zum Schutz gegen die Strahlung des elektrischen Ofens stand zwischen Gefäß und Manometer eine doppelte Wand aus Asbest und Eisenblech, durch welche die Platinkapillare hindurchgeführt war.

Das Volumen des Gefäßes betrug bei Eispunktsbestimmungen 208,52 cm³.

Zur Kontrolle der ganzen Anordnung wurde der Ausdehnungskoeffizient des Gases zwischen 0° und 100° bestimmt. Er ergab sich:

am 14. Mai 1906	für einen Druck von 147 mm zu:	0,0086627,
„ 16. „ 1906	„ „ „ „ 147 „ „	0,0086636,
„ 5. Juli 1906	„ „ „ „ 788 „ „	0,0086785,

in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Chappuis, der für Stickstoff bei 147 mm: 0,0086636, bei 788 mm: 0,0086722 fand.

Die durch den schädlichen Raum bedingte Korrektur beträgt unter den vorliegenden Verhältnissen bei einer Temperatur

von 1100°	ca. 20°
„ 1400	„ 25
„ 1600	„ 28,

so daß ein Fehler in der Bestimmung des schädlichen Raumes von 10 Proz., was übrigens ganz ausgeschlossen erscheint, in der Temperaturbestimmung im vorliegenden Intervall ± 2 bis 3° betragen würde.

3. Bestimmung der Ausdehnung von Platiniridium und Iridium über 1000°.

Platiniridium (80 Pt, 20 Ir). Für die lineare Ausdehnung $\Delta l/l$ des Platiniridiums ist früher¹⁾ eine Formel aufgestellt worden, die die Beobachtungen zwischen 0 und 1000° befriedigend darstellt. Wir benutzen dieselbe Formel

$$\frac{\Delta l}{l} = \{8198 t + 1,418 t^2\} 10^{-9}$$

bis 1600° für die Berechnung der Ausdehnung des Luftthermometergefäßes, nachdem wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, daß die Extrapolation der Formel innerhalb der Genauigkeitsgrenze unserer luftthermometrischen Messungen gestattet ist.

Da der früher benutzte Apparat für die Bestimmung der Ausdehnung über 1000° hinaus nicht brauchbar ist, haben wir eine neue Vorrichtung benutzt. Ein 25 cm langer, 1 cm breiter und 0,02 cm dicker Streifen aus Platiniridium wurde elektrisch gegläht. Zu diesem Zweck war der Streifen horizontal auf einem Stativ (Fig. 3) mittels der Klemmen K_1 und K_2 eingespannt, so daß seine Ebene senkrecht stand. Die eine Klemme K_1 war fest, die andere K_2 beweglich mit kleinen Friktionsrollen gelagert; der Strom wurde der letzteren durch ein biegsames Silberband s zugeführt. Das Platiniridiumband war durch ein Gewicht G von 0,5 kg gespannt. Zur Beobachtung der Ausdehnung waren an jedem Ende des Bandes eine Gruppe von neun Teilstrichen in 1 mm Entfernung mit dem Diamanten gezogen, auf die zwei Mikroskope M_1 und M_2 eingestellt waren, welche in unveränderlicher Lage auf einer horizontalen Schiene N aus Nickelstahl (Invar) montiert waren. Das Ganze, sowohl Schiene wie das Stativ mit dem Platiniridiumband, standen sicher auf einem Steinpfeiler. Die Ausdehnung wurde in ähnlicher Weise wie früher mit dem Okularmikrometer der Mikroskope gemessen, die durch eine das Stativ bedeckende, geschwärzte Blechhaube und einen Schirm aus Eisenblech gegen die Strahlung des elektrisch geglähten Bandes geschützt waren.

1) L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 4. p. 104. 1901.

Zunächst wurde in kaltem Zustande bei Zimmertemperatur gemessen, die an einem in die Blechhaube gelegten Quecksilberthermometer abgelesen wurde. Die Temperatur des glühenden Bandes bestimmten wir mit Hilfe des optischen

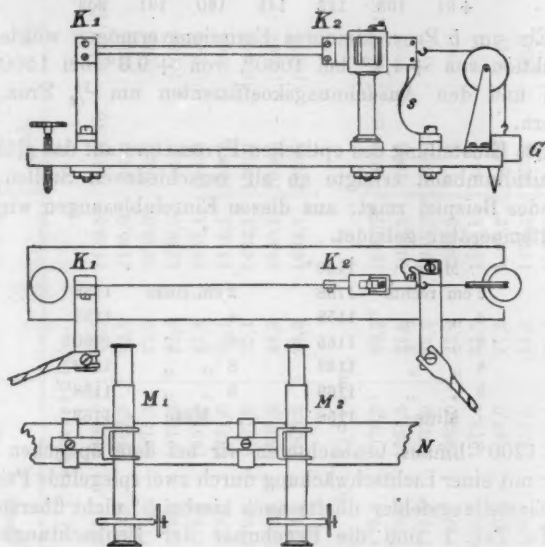


Fig. 3. $\frac{1}{7}$ nat. Größe.

Pyrometers, dessen Lampe wie gewöhnlich mit dem schwarzen Körper geiecht war. Aus den in dieser Weise gemessenen schwarzen Temperaturen berechnen wir dann die wahren Temperaturen des Platiniridiumbandes unter der Annahme, daß das Emissionsvermögen des Metalles (bezogen auf den schwarzen Körper) konstant ist. Dieser Satz ist früher¹⁾ für Gold, Silber und Platin in weiten Temperaturgrenzen innerhalb der Genauigkeitsgrenze, welche die Temperaturmessung liefert, bewiesen. Für Platin ergab sich das Emissionsvermögen im roten Licht zu 0,32 (l. c.), für Iridium liefern noch nicht ver-

1) L. Holborn u. F. Henning, Sitzungsber. der Berliner Akad. 1905. p. 311. Das Resultat dieser Abhandlung wird durch die vorliegende Arbeit nicht geändert.

öffentliche Versuche denselben Wert. Wir nehmen an, daß dieselbe Zahl für Platiniridium gilt. Hiernach ergibt sich für die Differenz der schwarzen und der wahren Temperatur

bei 1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600° S.T.
+91	106	123	141	160	181	203

Ein um 5 Proz. kleineres Emissionsvermögen würde eine Korrektion von +4,4° bei 1000°, von +9,0° bei 1500° ergeben und den Ausdehnungskoeffizienten um $\frac{1}{3}$ Proz. verkleinern.

Die Einstellung des optischen Pyrometers auf das glühende Platiniridiumband erfolgte an elf verschiedenen Stellen, wie folgendes Beispiel zeigt; aus diesen Einzelablesungen wird die Mitteltemperatur gebildet.

Mitte	1160°		
2 cm rechts	1158	2 cm links	1158°
4 " "	1158	4 " "	1158
6 " "	1165	6 " "	1160
8 " "	1163	8 " "	1158
9 " "	1169	9 " "	1158
Mitte	1158	Mitte	1163

Über 1200° hinaus beobachteten wir bei dem optischen Pyrometer mit einer Lichtschwächung durch zwei spiegelnde Prismen. Der Einstellungsfehler dürfte auch hierbei 5° nicht übersteigen.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Beobachtungen zusammengestellt. Nimmt man an, daß der wahre Ausdehnungskoeffizient linear von der Temperatur abhängt, also

$$\alpha_w = a + 2bt,$$

so beträgt die Verlängerung der Längeneinheit $\Delta l/l$ bei der Erwärmung von der Temperatur t_1 auf t_2

$$\frac{\Delta l}{l} = \int_{t_1}^{t_2} \alpha_w dt = a(t_2 - t_1) + b(t_2^2 - t_1^2).$$

Hieraus folgt für den mittleren Ausdehnungskoeffizienten im Bereich t_1 bis t_2 :

$$\frac{\Delta l}{l(t_2 - t_1)} = a + b(t_1 + t_2)$$

und im Bereich 0 bis t :

$$\frac{\Delta l}{lt} = a + bt.$$

Tabelle 1.

1906	Mittel der Verschiebung		Δl (mm)	l (mm)	t_3	t_1	$t_1 + t_2$	$\frac{\Delta l}{l(t_1 + t_2)}$		Differenz in Proz.
	rechts (mm)	links (mm)						beob.	ber.	
a) Platiniridium.										
4. Sept.	2,152	0,272	1,880	179,0	1108,0°	22,5°	1130,5°	9675.10 ⁻⁶	9601.10 ⁻⁶	+1,5
	2,147	0,279	1,868	179,0	1102,5°	22,5	1125,0	9663	9798	+1,3
	2,526	0,313	2,213	179,0	1275,5°	22,5	1298,0	9867	10039	+1,7
	2,541	0,327	2,214	179,0	1273,5°	22,5	1296,0	9887	10086	+1,5
5. Sept.	3,408	0,406	2,997	178,5	1632,0°	25,4	1657,4	10450	10548	+1,0
	2,805	0,277	2,528	179,0	1391,0°	25,1	1416,1	10340	10206	-1,3
	2,815	0,286	2,529	179,0	1407,0°	25,1	1432,1	10224	10229	—
	3,297	0,316	2,981	178,5	1605,2°	24,9	1630,1	10568	10509	-0,6
3,310	0,330	2,980	178,5	1609,2°	24,9	1634,1	10538	10515	-0,2	
b) Iridium.										
19. Juli	1,650	0,150	1,500	179,5	1070,5°	22,2°	1092,7°	7978.10 ⁻⁶	7962.10 ⁻⁶	-0,1
20. "	1,598	0,127	1,471	179,0	1061,5°	21,8	1083,3	7903	7951	+0,6
21. "	1,912	0,073	1,839	179,5	1267,0°	22,2	1289,2	8230	8190	-0,5
26. "	2,001	0,168	1,833	179,5	1282,0°	22,9	1304,9	8112	8208	+1,2
	2,453	0,110	2,343	179,0	1571,4°	21,5	1592,9	8445	8542	+1,2
26. "	1,752	0,101	1,651	180,5	1146,0°	21,2	1167,2	8132	8049	-1,0
	2,077	0,075	2,002	180,5	1357,0°	21,2	1378,2	8304	8293	-0,1
	2,488	0,093	2,405	180,0	1571,4°	21,2	1592,6	8618	8541	-0,9
2,877	0,203	2,674	179,0	1730,5°	22,2	1752,7	8746	8727	-0,2	

Die Übereinstimmung zwischen den nach der früheren Formel berechneten und den jetzt beobachteten Werten ist befriedigend.

Es ist noch zu bemerken, daß eine heftige Zerstäubung des Platiniridiums bei der Messung nicht zu umgehen war. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hiermit die bleibenden Verlängerungen (bis zu 0,1 mm) zusammenhängen, die nach der Erhitzung auf die höchsten Temperaturen im kalten Zustande beobachtet wurden. Die Ausdehnung ist stets auf den nachfolgenden kalten Zustand bezogen, wenn bleibende Änderungen auftraten.

Iridium. Nach derselben Methode wurde die Ausdehnung eines Iridiumbandes von denselben Abmessungen bis 1750° bestimmt. Die Beobachtungen unterscheiden sich nicht von den vorhergehenden, nur sei besonders hervorgehoben, daß bei Iridium auch nach dem Erwärmen auf die höchste Temperatur niemals eine bleibende Verlängerung stattfand. Tab. 1 enthält die Ergebnisse. Die beobachteten Werte sind mit den nach der Formel

$$\frac{\Delta l}{l t} = \{ 6696,7 + 1,158 t \} 10^{-6}$$

berechneten verglichen. Diese Gleichung, die nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet wurde, stellt die Beobachtungen befriedigend dar.

In dem Temperaturbereich von 0 bis 80° ist früher von Benoît¹⁾ die Formel

$$\frac{\Delta l}{l t} = (6358 + 3,21 t) 10^{-6}$$

für Iridium bestimmt worden. Extrapolieren wir unsere Gleichung auf 100°, so gibt sie für diese Temperatur einen Wert, der um 2 Proz. größer ist als der von Benoît.

4. Beobachtungen am Stickstoffthermometer.

Eispunkt. Die Messungen am Luftthermometer bei Siedetemperatur des Wassers sowohl, als bei hohen Temperaturen wurden stets durch Bestimmung des Eispunktes am Luftthermometer eingeschlossen. Derselbe zeigte im allgemeinen

1) R. Benoît, Travaux et Mém. du Bur. intern. 6. p. 1. 1888.

eine befriedigende Konstanz. Die nachfolgenden Zahlen geben den reduzierten Druck

$$H_0 \left(1 + \frac{v_0}{V_0} \frac{1}{1 + \alpha t} \right);$$

H_0 bezeichnet hier den am Eispunkt abgelesenen Druck, v_0 und t_0 das Volumen und die Temperatur des schädlichen Raumes, V_0 das Volumen des Gefäßes bei 0° .

14. Mai	147,05 mm,	danach 1 Messung bei 100°	
	147,05 "		
16. "	147,12 "		
	147,14 "	je 1	" 100 und 1100°
18. "	147,05 "	2	" 1100
21. "	147,01 "	1	" 1400
25. "	147,05 "	1	" 1100
26. "	147,02 "		

Vor der nun folgenden Heizung war der Ofen verändert worden und infolgedessen wurden bei dieser Heizung gewisse Teile der äußeren Asbestpackung stärker erhitzt als früher geschehen war, so daß nach früheren Erfahrungen zu schließen, Wasserstoff abgegeben wurde, der in das Gefäß eindrang; so mag sich die Veränderung des danach ausgeführten Eispunktes gegen die früheren erklären.

29. Mai	147,36 mm,	danach 1 Messung bei 1450°	
30. "	147,35 "	1	" 1600
31. "	147,51 "	1	" 100
	147,56 "		
25. Juni	147,52 "	1	" 1600
27. "	147,75 "	1	" 1100

Bei dieser Temperatur von 1100° gab der Asbest vermutlich kein Gas mehr ab und infolgedessen mußte sich der frühere Eispunkt wieder herstellen, nachdem der eingedrungene Wasserstoff wieder nach außen diffundiert wäre.

30. Juni	147,01 mm,	danach 1 Messung bei 1100°	
2. Juli	146,70 "	1	" 1100
4. "	146,70 "		

Bei der Berechnung der Temperatur des Luftthermometers wurde jedesmal der der Heizung folgende Eispunkt zugrunde gelegt; das scheint besonders auch aus dem Grunde am Platz

zu sein, weil die Zeit, die von Beginn des Heizens bis zu Beginn der Messung verstrich, wegen der großen Kapazität des Ofens etwa doppelt so lang war, als die der Beobachtung selbst; es war also zu erwarten, daß falls beim Heizen eine Änderung des Nullpunktes eintrat, sie sich schon nahezu vollständig bei Beginn der Messung eingestellt hatte.

Gang der Beobachtung. Zunächst wurde mittels eines bei der eigentlichen Messung nicht benutzten Thermoelementes festgestellt, daß sich ein stationärer Temperaturzustand eingestellt hatte. Danach wurde das zur Messung dienende Element O in der beschriebenen schützenden Hülle von oben verschiebbar in den Ofen eingeführt, so daß die Lötstelle sich ungefähr in der Höhe des Ansatzes der Kapillare an das Luftthermometergefäß befand. Dann nahmen wir abwechselungsweise dreimal eine Messung der Thermokraft und zweimal eine luftthermometrische Temperaturbestimmung vor. Für diese wurden genau gleichzeitig das Manometer des Luftthermometers und das im gleichen Raum befindliche, mit dem Normalbarometer verglichene Barometer eingestellt und abgelesen, woran sich die Ablesungen der Temperaturen des Quecksilbers von Manometer und Barometer und des schädlichen Raumes schloß. Nach Kommutieren des Heizstromes wurde die Messung wiederholt. Zeigten sich hierbei Änderungen der Thermokraft, so wurde versucht, das Thermoelement einwandsfreier anzubringen, d. h. so daß möglichst jede Berührung desselben mit Ofen oder Gefäß ausgeschlossen war, und die Messung von neuem begonnen. Nach Beendigung wurde das Element an eine um wenig tiefer Stelle gebracht und hier dieselbe Messung vorgenommen u. s. f., bis wir auf diese Weise an der untersten Stelle des Gefäßes angelangt waren. Dann wurde das Element wieder hinaufgeschoben und auf diesem Rückweg in gleicher Art an ein paar Punkten beobachtet. Nach dem Verschieben des Thermoelementes wurde mit der ersten Ablesung der Thermokraft mindestens 2 Minuten gewartet, in welcher Zeit die Lötstelle, wie die Beobachtung zeigte, die Temperatur der Umgebung angenommen hatte.

Resultate. In der folgenden Tabelle sind unter Angabe des Beobachtungstages die Temperatur des Luftthermometers und die aus den Beobachtungen sich hierfür ergebende durch

Integration gewonnene Thermokraft des Elementes *O* aus Platin-Platinrhodium aufgeführt. In der vorletzten Kolumne sind die Thermokräfte auf die darüber angegebene Mitteltemperatur umgerechnet unter Benutzung der Empfindlichkeit, welche die weiter unten mitgeteilte Formel ergibt; daneben stehen die Abweichungen vom Mittel in Celsiusgrad.

Tabelle 2.

1906	Temperatur des Luft- thermometers	Thermokraft (MV)		Abw. vom Mittel
		beob.	red. auf 1096°	
17. Mai	1096°	10787	10787	-0,4°
19. "	1096	10716	18	+1,3
	1096	10782	32	0
25. "	1086	10588	05	+2,3
29. Juni	1100	10772	25	+0,6
30. "	1100	10800	58	-1,8
3. Juli	1124	11085	54	-1,9
Mittel: 10782				
red. auf 1440°				
25. Mai	1440	14748	14748	-8,1
28. "	1440	14704	14704	+0,8
29. "	1455	14847	14688	+2,2
Mittel: 14713				
red. auf 1600°				
31. Mai	1591	16322	16422	+0,8
26. Juni	1598	16419	16441	-0,9
Mittel: 16431				

Um die vorliegenden Beobachtungen mit den früheren vergleichen zu können, ist das jetzt benutzte Thermolement *O* mit dem früher an das Stickstoffthermometer angeschlossenen Normalelement verglichen worden. Hiernach ergeben sich folgende Werte für die Thermokraft des Elementes *O*:

300°	2290	600°	5191	900°	8408
400	3222	700	6228	1000	9543
500	4189	800	7299	1100	10716

Wir erhalten jetzt für 1100° 10780 MV, also eine größere Thermokraft, demnach für dieselbe Thermokraft eine kleinere

Temperatur. Der Unterschied beträgt 5° . Die Abweichung vom Mittel würde auch noch in die Fehlergrenze der früheren Bestimmungen fallen. Wir halten es jedoch für richtiger, jenen Messungen, die bei kleinerem Temperaturgefälle ausgeführt wurden, ein größeres Gewicht beizulegen als den jetzigen.

Bei 1440 und 1600° sind dagegen die Thermokräfte jetzt erheblich kleiner beobachtet, als der Extrapolation der quadratischen Formel über 1100° hinaus entspricht; die vorliegenden Bestimmungen geben also eine höhere Temperatur für die gleiche Thermokraft: der Unterschied beträgt 19° bei 1440° und 48° bei 1600° C.

Zur Festlegung der luftthermometrischen Skale haben wir den Palladiumschmelzpunkt gemessen. Zu dem Zweck wurde in die Lötstelle des Elementes *O* ein kurzer Draht aus Palladium eingeschmolzen. Das Element befand sich im Ofen in genau gleicher Anordnung, wie bei der Vergleichung mit dem Luftthermometer, nur war das Gefäß entfernt worden. Beim Schmelzpunkt wurde die Thermokraft 16140 MV gemessen, welcher eine Temperatur von 1575° nach den Luftthermometermessungen entspricht.

B. Messungen mit dem Iridiumgefäß.

Außer dem Gefäß aus Platiniridium stand uns noch ein anderes aus reinem Iridium von 54 cm^3 Inhalt zur Verfügung. Wir haben mit diesem zwei Messungsreihen angestellt, die bis 1680° C. reichen. Die luftthermometrischen Messungen stießen nirgends auf Schwierigkeiten und werden sich voraussichtlich noch ebensogut bei höheren Temperaturen fortsetzen lassen. Nur müßte alsdann statt des Thermoelementes ein anderes Vergleichsthermometer gewählt werden. Es liegt nahe, die photometrischen Messungen alsdann direkt an das Stickstoffthermometer anzuschließen. Doch ist hierfür ein langer Ofen mit sehr gleichmäßiger Temperaturverteilung notwendig. Bei dem Vorhandenen war das Temperaturgefälle so groß, daß ein verschiebbares Thermoelement nicht entbehrt werden konnte. Wegen dieser größeren Ungleichmäßigkeit der Heizung und ferner wegen der kleineren Größe des Gefäßes beanspruchen die Messungen geringere Genauigkeit als die mit dem Platiniridiumgefäß. Beide stimmen jedoch befriedigend überein.

Versuchsordnung. Das Gefäß und der Ofen sind von der Firma Heräus bezogen. Das Gefäß war ein Zylinder von 10 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser, der sich in eine starkwandige, rechtwinklig gebogene Kapillare von 92 cm Länge fortsetzte. Da diese ebenfalls aus reinem Iridium bestand, so war sie wegen der schwierigen Bearbeitung dieses Materials nicht besonders gleichmäßig und im Durchschnitt weiter als man die Platinkapillare zu wählen pflegt. Ferner erwies sich das Gefäß auch nach mehrfachen Dichtungsversuchen immer noch etwas undicht, wie aus den Beobachtungen des Nullpunktes zu ersehen ist; ein Druck von 137 mm stieg pro Tag um 0,017 mm.

Die Iridiumkapillare war mit der zum Manometer führenden Platinkapillare durch Einkitten in ein kurzes Glaskapillarstück verbunden. Bei der ersten Reihe (von Nov. bis Dez. 1905), war das Manometer des Luftthermometers in seiner ursprünglichen Form verwandt worden, d. h. mit dem weiteren Schenkel versehen. Für die Beobachtungen der zweiten Reihe (Jan. u. Febr. 1906) war der weitere durch den auch später benutzten engeren ersetzt worden.

Die Ausmessungen ergaben als Volumen des Gefäßes, wenn es sich in Eis befand: 54,33, im Ofen: 54,24 cm³. Für die 1. bez. 2. Reihe kamen für den schädlichen Raum in Betracht:

Raum über dem Quecksilber im Manometerschenkel bis zum Glas-T-Stück, samt der Platinkapillare, die von hier bis zur Iridiumkapillare führte, 0,71 bez. 0,52 cm³.

Raum in dem Glas-T-Stück über den Zusatzvolumina: 0,07.

Raum in dem die Kapillaren verbindenden Glasstück: 0,02.

Raum in der Iridiumkapillare, wenn das Gefäß sich im Eis befand: 0,28, im Ofen: 0,37 cm³.

Die durch den schädlichen Raum bedingte Korrektur beträgt daher:

bei den Temperaturen	bei der 1. Reihe	bei der 2. Reihe
800°	ca. 85°	ca. 70°
1100	110	90
1400	135	110
1600	150	125

Die Stickstofffüllung geschah in der oben angegebenen Weise.

Der vertikal stehende elektrische Ofen (Fig. 4), der zur Heizung diente, bestand aus einem Iridiumrohr JJ' von 25 cm Länge und 3,3 cm innerer Weite, welches von einem 1 cm dickwandigen Magnesiumrohr MM' umgeben war. Der Raum zwischen diesem und dem äußeren Schutzmantel NN' aus Schamotte war durch grobe Stücke geschmolzener Magnesia

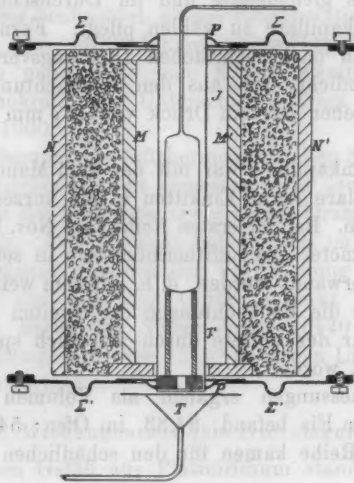


Fig. 4. $\frac{1}{8}$ nat. Größe.

ausgefüllt. Zur Stromzuführung waren oben und unten an das Iridium 3 cm breite Platinringe PP' angelötet, an welche sich starke Silberscheiben $\Sigma\Sigma'$ für die Zuleitung des Heizstromes schlossen. Von unten wurde wiederum durch den Trichter T Stickstoff eingeleitet, der die Zerstäubung des Iridiums stark herabsetzte. Bei einer Spannung von 8 Volt erforderte der Ofen im stationären Zustande folgende Stromstärken:

bei 1200° ca. 570 Amp.	
1400	650
1600	770

Die Temperaturverteilung war wegen der Kürze des Ofens weniger günstig und wurde auch durch aufgesetzte, besonders

elektrisch geheizte Deckel nicht wesentlich verbessert. Als Beispiel diene die Beobachtung vom 20. Jan. 1906:

	Temperatur des Luft- thermometers	Thermokraft (MV)	Lage der Lötstelle	Thermokraft red. a. 1680°
1 ^h 18 ^m	1683,5°	16644	8,4 cm	16606
1 25	1683,3	17086	6,9	17050
2 13	1680,7	17174	6,6	17166
1 30	1683,2	17316	5,8	17281
1 35	1682,8	17430	4,45	17400
1 40	1682,6	17426	3,25	17398
2 0	1681,5	17400	3,05	17384
1 45	1682,6	17392	2,0	17364
1 50	1682,4	17208	0,55	17182
1 55	1681,9	17145	0,2	17124

Beobachtungen. Wir geben auch hier die reduzierten Eis-
punktbestimmungen an mit Hinzufügung der dazwischen vor-
genommenen Heizungen.

1905. I. Reihe

11. Nov.	250,55 mm,			
13. "	250,60			
15. "	250,56	danach 1 Messung bei 100°		
	250,85			
17. "	250,54	" 1 "	" "	100
	250,55	" 1 "	" "	800
18. "	250,68			
21. "	250,54	" 1 "	" "	100
	250,63	" je 1 "	" "	1000 u. 1200°
23. "	250,47			
25. "	250,45	" 1 "	" "	1430
	250,37	" 1 "	" "	1540
28. "	250,63			
2. Dez.	250,85			
11. "	250,91			
15. "	251,35	" 1 "	" "	1560
18. "	251,75			

1906. II. Reihe				
17. Jan.	186,19 mm,	danach 1 Messung bei 1670°		
19. "	186,19	"	1	" " 1680
22. "	186,22			
31. "	186,67	"	1	" " 1685
1. Febr.	186,31			
2. "	186,36	"	1	" " 1670
3. "	186,31	"	1	" " 1460
6. "	186,25	" je	1	" " 1200 u. 1450°
8. "	186,65	"	1	" " 100
	186,75			
12. "	186,76	"	1	" " 100
	186,76	"	1	" " 1200
14. "	186,62			
7. Mai	198,00			

Der Gang der Beobachtungen war der oben beschriebene. Einen Kommutator konnten wir bei diesen Reihen allerdings nicht verwenden. Es erschien dies auch weniger notwendig, da der Zwischenraum zwischen dem Gefäß und der Ofenwandung größer war als bei dem Platiniridiumgefäß, so daß eine Berührung des Thermoelementes mit den Wänden weniger zu befürchten war. Indessen wurde zuweilen von einem Versuch zum andern die Stromrichtung gewechselt. Einen Einfluß schien diese nicht auszuüben.

Für die Vergleichung mit dem Iridiumgefäß wurden nacheinander zwei Elemente benutzt, die vor ihrer Verwendung ebenfalls an das Normalelement angeschlossen waren. In Tab. 3 sind die Ergebnisse zusammengestellt, und zwar sind hier die Thermokräfte auf das bei dem Platiniridiumgefäß benutzte Element *O* umgerechnet, damit man die mit diesem Gefäß erhaltenen Resultate, die am Schluß der Tabelle angefügt sind, leichter vergleichen kann. In der letzten Kolonne von Tab. 3 sind die Werte der Temperatur aufgeführt, die sich durch Rechnung für die beobachteten Thermokräfte *E* aus der Formel

$$E = 30000 \log_{10} \left(1,25 + \left(\frac{t}{1000} \right)^2 \right) - 1015$$

ergeben. Diese Gleichung stellt alle neuen Beobachtungen bis 1680°, sowie die alten zwischen 600 und 1100° befriedigend dar.

Tabelle 3.

		E(MV)	t	
			beob.	ber.
I. Reihe	18. Nov. 1905	7220	795°	795°
	23. "	9953	1034	1034
		12332	1288	1289
	25. "	14582	1430	1435
	28. "	15787	1539	1544
	16. Dez.	15866	1557	1550
II. Reihe	18. Jan. 1906.	17297	1670	1682
	20. "	17270	1680	1679
	31. "	17824	1685	1684
	2. Febr.	17228	1670	1675
	5. "	14776	1462	1453
	7. "	11898	1203	1201
	18. "	14750	1452	1451
		11808	1203	1194

Beobachtungen mit dem Platiniridiumgefäß (Mittelwerte):

1906	10732	1096	1101
	14713	1440	1445
	16431	1600	1601

Beobachtung des Goldschmelzpunktes im Platiniridiumofen:

10290	1063,5
-------	--------

II. Das Thermoelement.

Über die Veränderung, die die Thermoelemente aus Platinmetallen bei dem Gebrauch in hoher Temperatur erleiden können, ist schon früher¹⁾ berichtet worden. Später²⁾ wurden die Stäubungserscheinungen glühender Platinmetalle untersucht, in denen man hauptsächlich die Ursache für die Veränderung vermuten mußte, nachdem sich durch Einführung der elektrischen Heizung der Einfluß schädlicher Gase besser vermeiden ließ. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Stäubung des Iridiums bei Erhitzung über 1100° in solchem Maße gegen die des Platins zunimmt, daß Drähte aus Platin-

1) L. Holborn u. A. Day, Ann. d. Phys. 2. p. 538, 1906.

2) L. Holborn, F. Henning u. L. Austin, Wissensch. Abhandl. der Physik.-Techn. Reichsanstalt 4. p. 88. 1903.

iridium infolge der veränderten Zusammensetzung ihre Thermokraft wesentlich ändern. Aber auch Platin und Rhodium zeigen im verminderten Grade dieselbe Erscheinung. Das Übel wird für die Elemente natürlich verschlimmert, wenn sie sich in der Nähe der glühenden Heizbleche aus Platin befinden. So z. B. ändert sich oft das Thermoelement im schwarzen Körper um mehrere Grad, wenn er lange Zeit bei 1400° benutzt worden ist.

Im Ofen des Luftthermometers, wo noch das Gefäß hinzukommt, war die Gefahr für das Thermoelement am größten, als wir reines Iridium für das Heizblech und das Gefäß benutzten. Am wirksamsten wurde die Stäubung, deren Grad leicht aus der Schwärzung der aus dem Ofen herausragenden Teile beurteilt werden kann, dadurch vermindert, daß man käuflichen Stickstoff durch das Heizrohr leitete. Immerhin war aber auch dann noch eine merkliche Änderung der Thermoelemente vorhanden, die wir durch Schutzröhren aus Marckquardtscher Masse zu verhindern hofften. Wir zogen deshalb das Element entweder in einem langen dünnwandigen Rohr aus dieser Masse durch den ganzen Ofen der Länge nach hindurch oder führten die Drähte in einem kurzen dickwandigen Rohr mit geschlossenem Ende einseitig ein. Aber beide Male war Iridium an das Thermoelement gelangt¹⁾, was vermuten läßt, daß sich innerhalb gewisser Temperaturgrenzen ein flüchtiges Iridiumoxyd bildet, das durch die poröse Wand des Schutzrohres hindurchgeht und erst an kälteren Stellen in eine feste Verbindung verwandelt wird.

Es war deshalb ein undurchlässiges Glas zum Schutze der Thermoelemente notwendig. Quarzglas, das wir versuchten, entsprach dem Zweck, hat aber den Nachteil, daß es nach kurzem Gebrauch beim Erkalten kristallisiert und brüchig wird.

Es ist uns nicht gelungen, in dem an das Luftthermometer angeschlossenen Bereich von 0 bis 1600° eine durchgehende Formel für die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur aufzustellen. Da die früher benutzte quadratische Gleichung, die für das Normalelement zwischen 250 und 1100° gültig war,

$$(I) \quad E = -310 + 8,048t + 0,00172t^2$$

1) Vgl. auch A. Day u. E. S. Shepherd, Am. Journ. of Sc. 22. p. 296. 1906.

über 1100° hinaus versagt, haben wir andere Formeln probiert. Als Interpolationsformel bis 1450° ist vielfach von uns bei dem schwarzen Körper die folgende angewendet worden:

$$(II) E = 18743 + 28,820(\frac{1}{3}t + 273) - 10923 \log_{10}(\frac{1}{3}t + 273),$$

deren Form Stansfield¹⁾ gegeben hat. Bis zu derselben oberen Grenze und in der Tiefe bis zu 100° paßt noch besser die Formel

$$(III) E = 2,5285 t^{1,1910}.$$

Der letzte Ausdruck ist neben anderen von Holman²⁾ zur Darstellung von Thermoelementen vorgeschlagen. Es wurde noch versucht, Formel II und III für andere Thermoelemente, wie Platin-Iridium und Platin-Palladium, zu verwenden. Doch erzielt man hier keine Übereinstimmung in einem so großen Temperaturgebiet wie bei Platin-Platinrhodium.

Tabelle 4.

t	I.	II.	III.	IV.
0°		0	0	
100		646	609	
200		1408	1391	
300	2260	2247	2255	
400	3185	3157	3177	
500	4145	4122	4143	
600	5139	5130	5149	5145
700	6168	6173	6186	6147
800	7231	7249	7251	7217
900	8328	8350	8343	8333
1000	9460	9473	9460	9479
1100	10626	10618	10597	10640
1200		11779	11755	11805
1300		12956	12980	12965
1400		14147	14123	14115
1500		15350	15330	15247
1600				16360
1700				17450

1) A. Stansfield, Phil. Mag. 46. p. 59. 1898.

2) W. Holman, Proc. of the American Academy 23. p. 193. 1895.

Endlich möge noch die Interpolationsformel für das Normalelement angegeben werden, die derjenigen entspricht, welche für das Element *O* aus Vergleichung mit dem Stickstoffthermometer zwischen 1100 und 1600° abgeleitet wurde. Sie lautet:

$$(IV) \quad E = 30\,600 \log_{10} \left(1,3 + \left(\frac{t}{1000} \right)^2 \right) - 1590.$$

Tab. 4 gibt die nach den verschiedenen Formeln berechneten Werte des Normalelementes, das an das Element *O* bis 1100° durch die oben mitgeteilte Vergleichung und ferner durch den Palladiumschmelzpunkt angeschlossen worden ist.

III. Prüfung des Wienschen Gesetzes.

Zur Erzeugung der schwarzen Strahlung diente gewöhnlich der elektrisch geheizte schwarze Körper von Lummer und Kurlbaum in der Form, wie er früher¹⁾ beschrieben worden ist. Mehrfach wurde jedoch auch ein verkleinertes Modell verwendet²⁾, dessen inneres Strahlungsrohr nur eine Länge von 14 cm und einen Durchmesser von 2 cm besaß. Entsprechend seinen geringeren Abmessungen gebrauchte dieser kleine schwarze Körper weniger Energie, bei 1500° z. B. waren 70 Amp. bei 16 Volt Spannung notwendig. Bei richtiger Anordnung des Thermoelementes geben beide Formen dasselbe Ergebnis. Da ihre Röhre aus Marckquardtscher Masse bestanden, durften sie über 1500° hinaus nicht geheizt werden. Für höhere Temperaturen haben wir später einen kleinen Körper aus reiner Magnesia³⁾ benutzt, der in dem gemeinsamen tieferen Temperaturgebiet ebenfalls mit den beiden anderen übereinstimmt. Die Thermoelemente, die in den einzelnen schwarzen Körpern angebracht wurden, waren vor deren Zusammensetzung stets an das Normalelement angeschlossen. Ein Element später nach längerem Gebrauch im schwarzen Körper auf eine einwandfreie Weise nachzuprüfen, bietet aus verschiedenen Gründen Schwierigkeiten. Es ist deshalb vorteil-

1) O. Lummer u. F. Kurlbaum, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 17. p. 106—111. 1898 u. Ann. d. Phys. 5. p. 829. 1901.

2) Dieser kleine schwarze Körper ist schon früher von Holborn u. Kurlbaum bei Messungen mit dem optischen Pyrometer benutzt worden.

3) Körper aus dieser Masse fertigt die hiesige königl. Porzellanmanufaktur an; bei gleichmäßiger Heizung haben sie sich gut bewährt.

haft, noch einen zweiten weniger benutzten Körper zur Vergleichung heranziehen zu können.

Für die Untersuchung der schwarzen Strahlung im sichtbaren Gebiet bedienten wir uns des Spektralphotometers von Lummer und Brodhun.¹⁾ In der Versuchsordnung hatten wir uns anfangs an Lummer und Pringsheim²⁾ angeschlossen, indem wir vor den einen Spalt des Photometers den von ihnen benutzten schwarzen Körper brachten, und seine Strahlung mit der einer Glühlampe verglichen, die sich hinter einer Mattscheibe vor dem anderen Spalt befand und mit Hilfe des während der Rotation verstellbaren, rotierenden Sektors³⁾ geschwächt werden konnte. Nachher setzten wir, um uns nicht auf die unkontrollierbare Konstanz der Glühlampe verlassen zu müssen, vor den zweiten Spalt den kleinen schwarzen Körper. Da seine Temperatur auf 2 bis 3° konstant gehalten werden konnte, so schwankte seine Helligkeit in engen Grenzen; diese Änderungen wurden bei der Berechnung der Versuche nach den Ableesungen des Thermoelementes in Rücksicht gezogen. Der rotierende Sektor wurde später nach dieser Veränderung vor den ersten Spalt gesetzt, um den zur Vergleichung dienenden kleinen schwarzen Körper nicht unnötigerweise auf für ihn gefährlichen, sehr hohen Temperaturen halten zu müssen. Es wurde also die Helligkeit des großen schwarzen Körpers bei diesen Beobachtungsreihen durch den Sektor auf die des kleinen geschwächt, die übrigens für verschiedene Versuchsreihen zweckmäßig variiert wurde. In den Reihen, in welchen die Glühlampe noch Verwendung gefunden hatte, wurde der Glühlampenstrom mit Hilfe des Kompensationsapparates kontrolliert und konstant gehalten.

Berechnung der Beobachtungen. Bei einer Auswertung der Versuche zur Bestimmung der Konstante c in dem Wienschen Strahlungsgesetz könnte am einfachsten in folgender Weise verfahren werden. Man beobachtet das Verhältnis der

1) O. Lummer u. E. Brodhun, Zeitschr. f. Instrumentenk. 12. p. 138—140. 1892.

2) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 3. p. 36—46. 1901.

3) E. Brodhun, Zeitschr. f. Instrumentenk. 24. p. 304. 1904.

Helligkeit: $H_1', H_2', \dots, H_i', H_k', \dots$ des großen schwarzen Körpers von der Temperatur: $T_1', T_2', \dots, T_i', T_k', \dots$ mit der Helligkeit: $H_1'', H_2'', \dots, H_i'', H_k'', \dots$ des kleinen von der Temperatur: $T_1'', T_2'', \dots, T_i'', T_k'', \dots$, und es ergibt sich für jede solche Vergleichung nach dem Wienschen¹⁾ Gesetz die Beziehung:

$$(1) \quad \lg \operatorname{nat} \frac{H_i'}{\varepsilon H_i''} = \frac{c}{\lambda} \left(\frac{1}{T_i''} - \frac{1}{T_i'} \right).$$

Der Faktor ε ist hinzugefügt, da man die Strahlung durch verschiedene Teile des Spektralphotometers hindurchgehen lassen muß und daher nicht annehmen kann, daß auf diesen verschiedenen Wegen von der Strahlung ein gleicher Bruchteil absorbiert werden wird, wenn es auch angenähert der Fall ist. Wäre T_i'' für alle Beobachtungen einer Reihe konstant, so stellte die obige Gleichung eine Gerade dar, wenn man $\lg(H_i'/\varepsilon H_i'')$ als Ordinate, $1/T_i''$ als Abszisse aufträgt, deren Neigung die gesuchte Konstante c bestimmt. Nun ist freilich T_i'' nicht vollkommen konstant zu halten, indessen wird man es so einrichten können, daß $(1/T_i'') - (1/T_k'')$ eine sehr kleine Größe ist, so daß man in der Beziehung:

$$\lg \operatorname{nat} \frac{H_k'}{\varepsilon H_k''} = \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_i''} - \frac{1}{T_k''} \right\} - \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_i''} - \frac{1}{T_k''} \right\}$$

den letzten Term als Korrektionsglied auffassen kann und hier für c einen angenähert richtigen Wert einsetzen darf. Dann stellt wieder die Gleichung:

$$(2) \quad \lg \operatorname{nat} \frac{H_k'}{\varepsilon H_k''} + \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_i''} - \frac{1}{T_k''} \right\} = \frac{c}{\lambda} \frac{1}{T_i''} - \frac{c}{\lambda} \frac{1}{T_k''}$$

eine Gerade dar, wenn man für alle verschiedenen k den Ausdruck

$$\lg \operatorname{nat} \frac{H_k'}{\varepsilon H_k''} + \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_i''} - \frac{1}{T_k''} \right\}$$

1) Eine Entscheidung für das Wiensche oder das Plancksche Strahlungsgesetz durch Messungen im sichtbaren Spektralgebiet unter Benutzung der bisher bekannten Methoden zu geben ist bekanntlich nicht möglich.

als Ordinate, $1/T_k'$ als Abszisse aufträgt, indem $(c/\lambda)(1/T_k')$ für alle verschiedenen k dieselbe Größe bleibt.

Diese Methode der Bestimmung von c aus der Neigung der Isochromaten ist bequem und übersichtlich und wird bei genügender Zahl von Beobachtungen ohne Zweifel einen brauchbaren Wert von c ergeben, wenn c , wie das Gesetz annimmt, eine Konstante ist und die benutzte Temperaturskale sich innerhalb der Fehlergrenze von der absoluten nicht unterscheidet. Man wird aber auch dann noch die Beobachtungen ziemlich gut durch eine Gerade darstellen können, wenn c sich wenig mit der Temperatur ändert oder die Temperaturskale kleine Abweichungen zeigt. Denn die dadurch bedingten Abweichungen der beobachteten Punkte von der Geraden werden leicht in der graphischen Darstellung durch Einstellungsfehler überdeckt. Wir haben deshalb diese graphische Methode nur angewandt, um einen Anschluß an die früheren Beobachter zu gewinnen. Aus den Beobachtungen vom 14.—16. März z. B. konnten wir in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtern auf diese Weise im Temperaturintervall von 800° bis 1300° C. die folgenden Werte von c ableiten:

Für die Wellenlänge $\lambda = 0,656\mu$ $c = 14460$

0,590 14580

0,546 14550

0,501 14630

0,478 14650

Um indessen Aufschluß über einen Einfluß der Temperatur auf c zu erhalten, haben wir unsere Beobachtungen in anderer Weise ausgerechnet. Wir kombinierten nämlich immer je zwei Versuche zur Berechnung eines Wertes von c mit Hilfe der Gleichung:

$$(3) \quad \lg \text{nat} \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{c}{\lambda} \left[\left\{ \frac{1}{T_1''} - \frac{1}{T_2''} \right\} - \left\{ \frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_2'} \right\} \right],$$

die durch Subtraktion zweier Gleichungen von der Form (1) entsteht, indem dort:

$$\frac{H_k'}{eH_k''} = \varphi_k$$

gesetzt ist. Hierbei ergab sich unter Zugrundelegung der alten Temperaturskala, die nur bis 1100° an das Stickstoffthermometer angeschlossen war, ein deutlicher Gang der Konstante c mit der Temperatur; c wuchs in dem Temperaturintervall von 800 bis 1450° von dem Wert 14200 bis 15000 . Es liegt nahe, diesen Gang auf die Extrapolation der Thermokraft zu schieben und als wahrscheinlichsten Wert von c den anzunehmen, der sich aus den Beobachtungen im Temperaturgebiet bis 1100° ergibt, der etwa bei 14200 liegt. Nach Beendigung der luftthermometrischen Messungen, durch die der Anschluß des Thermoelementes an das Stickstoffthermometer bis 1600° gewonnen war, wurde c unter Zugrundelegung dieser Skala neu berechnet und im Mittel zu 14200 gefunden; ein Gang war dabei nicht mehr zu bemerken.

Beobachtungen. Die Eichung des Spektralphotometers bezüglich der Wellenlänge geschah durch Beobachtung der Spektrallinien von Helium, Natrium, Quecksilber und Wasserstoff und wurde mehrmals während der Untersuchung kontrolliert. Der Objektivspalt war möglichst eng gewählt und blieb stets unverändert, während der Okularspalt bei den Beobachtungen im grünen und blaugrünen Teil des Spektrums wegen der geringeren Intensität etwas weiter geöffnet werden mußte, als im roten und gelben, so daß die in Rechnung zu ziehende Wellenlänge in jenen Teilen weniger genau definiert ist, als in diesen, wo sie auf $\pm \frac{1}{2}$ Proz. sicher ist.

Der rotierende Sektor besteht aus zwei Teilen, so daß zwei sich diametral gegenüberstehende Schlitze gebildet werden, die von 0 bis 90° geöffnet werden können. Der Quadrant ist in 100 Teile geteilt, von denen jeder mittels Unterteilung und Nonius wieder auf $\frac{1}{100}$ abgelesen werden kann. Es wurden bei jeder Beobachtung drei Einstellungen des rotierenden Sektors auf gleiche Helligkeit der beiden Lichtquellen ausgeführt, und vorher und nachher die Temperaturen der schwarzen Körper gemessen. Bei großen Helligkeitsunterschieden der Lichtquellen wurden zur Vermeidung sehr kleiner Sektoröffnungen Rauchgläser vorgesetzt, deren Schwächung vorher bei verschiedenen Helligkeiten mit dem Sektor bestimmt worden war. Die drei benutzten Rauchgläser sind aus derselben Glasplatte geschnitten.

Für die Wellenlänge $0,656 \mu$ wurde beobachtet:

Rauchglas	Datum	Zahl der Beob.	Temp. d. S.-K.	Schwächung ¹⁾
1,2	18. IV.	5	1200°	21,9
	24. III.	3	1295	22,4
	28. III.	2	1388	22,2
	26. III.	2	1400	21,7
1,3	18. IV.	2	1200	22,2
1	23. III.	2	1380	4,58
3	18. IV.	2	1070	4,71

Die Beobachtungen berechtigen zu der Annahme, daß die drei Gläser innerhalb der Fehlergrenze gleich stark schwächen, so daß sich im Mittel als Schwächung von

1 Glas	4,69
2 Gläsern	22,0
3 „	103,16

ergibt. Bei der Wellenlänge $0,590 \mu$ erhält man unter der gleichen Annahme für 1, 2, 3 Gläser die Schwächung 5,27, 27,8, 146,0; bei der Wellenlänge $0,546 \mu$ 4,57, 20,9, 95,5.

Die Beobachtungen von c sind in den Tab. 5—9 für die Wellenlängen $0,656$, $0,590$, $0,546$, $0,501$ und $0,478 \mu$ zusammengestellt; und zwar befinden sich in zwei Kolonnen die beobachteten Temperaturen T'' und T' in Celsiusgraden (mit t'' und t' bezeichnet) des zur Vergleichung und des zur eigentlichen Messung dienenden schwarzen Körpers, daneben die Logarithmen des Verhältnisses der Helligkeiten. In der letzten Kolonne sind die mit der Formel:

$$c = \frac{\lambda \lg \frac{\varphi_1}{\varphi_2}}{\lg e} : \left[\left\{ \frac{1}{T_1''} - \frac{1}{T_2''} \right\} - \left\{ \frac{1}{T_1'} - \frac{1}{T_2'} \right\} \right]$$

berechneten Werte von c aufgeführt, die aus der daneben angegebenen Kombination der Versuche gewonnen sind.

1) Wir geben für die Schwächung stets den reziproken Wert an.

Tabelle 5.

$\lambda = 0,656 \mu.$

1906	Nr. des Vers.	i''	i'	$\lg \varphi$	Kombination	σ	
14. März	1	1071,0 ⁰	767,7 ⁰	2,0294	1 2	14280	
	2	1071,7	865,7	1,2541	1 3	14200	
	3	1071,5	927,6	0,8293	1 4	14200	
	4	1071,9	1012,2	0,3160	2 3	14130	
15. März	5	1293,4	902,2	2,0022	2 4	14170	
	6	1292,7	1096,1	0,8733	3 4	14200	
	7	1292,1	1174,0	0,5065	5 6	14130	
	8	1290,8	1198,1	0,3909	5 7	14100	
16. März	9	1453,0	1046,8	1,7024	5 8	14140	
	10	1451,1	1261,2	0,7084	6 7	14020	
	11	1448,5	1363,0	0,3160	6 8	14170	
	12	1450,1	1266,7	0,6684	7 8	14630	
					9 10	14100	
					9 11	14160	
					9 12	14300	
					10 11	13950	
					12 11	13950	
					Mittel:	14160	
	26. März	1	Glimmlampe	980,0	0,5263	1 2	14590
		2		1059,6	0,9872	1 3	14280
3		1151,2		1,4338	1 4	14230	
4		1320,7		2,1535	1 5	14220	
5		1476,2		2,6584	2 3	14290	
				2 4	14050		
				2 5	14130		
				3 4	13930		
				3 5	14180		
				4 5	14210		
				Mittel:	14215		
27. und 28. April	1	805,1	855,9	0,4054	1 2	14190	
	2	805,5	926,5	0,8938	1 3	14070	
	3	805,5	1001,9	1,3493	2 3	13960	
	4	941,1	1002,2	0,3683	4 5	13850	
	5	941,1	1098,9	0,8745	6 7	14440	
	6	1019,7	1101,1	0,4005	6 8	14300	
	7	1015,8	1145,4	0,6395	6 9	14310	
	8	1014,8	1268,6	1,1761	6 10	14290	
	9	1013,0	1359,1	1,5276	7 8	14250	
	10	1012,0	1474,8	1,9154	7 9	14270	
				7 10	14260		
				8 9	14310		
				8 10	14280		
				9 10	14250		
				Mittel:	14220		
Gesamtmittel:						14200	

Tabelle 6.

$\lambda = 0,590 \mu.$

1906	Nr. des Vers.	t''	t'	$\lg \varphi$	Kombination	c
14. März	1	1070,5 ⁰	768,0 ⁰	2,3865	1 2	14510
	2	1071,0	866,3	1,4533	1 3	14590
	3	1070,6	927,6	0,9652	1 4	14430
	4	1071,2	1011,8	0,4031	2 3	14730
15. März	5	1293,2	902,3	2,2753	2 4	14370
	6	1292,1	1096,8	1,0086	3 4	14060
	7	1291,3	1174,2	0,5877	5 6	14210
	8	1289,5	1198,4	0,4771	5 7	14280
16. März	9	1452,5	1047,6	1,9299	5 8	14140
	10	1450,0	1262,0	0,8096	6 7	14480
	11	1449,5	1266,9	0,7924	6 8	14000
					9 (10, 11)	14240
				Mittel: 14340		
26. März	1	Glühlampe	979,9	0,3385	1 2	14170
	2		1059,9	0,8382	1 3	14210
	3		1151,0	1,3424	1 4	14170
	4		1321,6	2,1189	1 5	14280
	5		1476,9	2,7217	2 3	14240
				2 4	14180	
				2 5	14310	
				3 4	14140	
				3 5	14340	
				4 5	14590	
10. April	6	918,3	1094,4	1,0712	6 7	14330
	7	918,3	1155,4	1,4082		
11. April	8	918,3	1084,2	1,0394	8 9	14230
	9	918,3	1165,8	1,4771		
				Mittel: 14260		
28. April	1	805,3	856,8	0,4402	1 2	13780
	2	805,4	926,3	0,9624	1 3	13920
	3	805,3	1002,2	1,4742	2 3	14080
	4	941,1	1002,2	0,3838	4 5	14060
	5	941,0	1099,3	0,9614	6 7	14170
	6	1020,1	1101,0	0,4281	6 8	14190
	7	1013,3	1145,2	0,6920	6 9	14330
	8	1014,5	1268,9	1,2911	6 10	14150
	9	1013,2	1359,2	1,6866	7 8	14200
	10	1011,3	1483,3	2,1903	7 9	13730
				7 10	14140	
				8 9	14640	
				8 10	14110	
				9 10	13670	
				Mittel: 14150		
				Gesamtmittel: 14250		

Tabelle 7.

$\lambda = 0,546 \mu.$

1906	Nr. des Vers.	t''	t'	$\lg \varphi$	Kom- bination	c	
14. März	1	1070,7 ⁰	768,4 ⁰	2,4942	1 2	14140	
	2	1070,6	866,8	1,5658	1 3	14180	
	3	1070,8	927,8	1,0550	1 4	14200	
	4	1071,1	1011,6	0,4440	2 3	14270	
15. März	5	1298,0	902,5	2,4742	2 4	14260	
	6	1292,0	1096,9	1,1004	3 4	14250	
	7	1291,8	1174,0	0,6571	5 6	14260	
	8	1289,4	1198,4	0,5185	5 7	14250	
16. März	9	1452,4	1048,0	2,0945	5 8	14250	
	10	1449,8	1261,9	0,8871	6 7	14220	
	11	1447,1	1362,5	0,4200	6 8	14230	
	12	1449,5	1266,8	0,8686	7 8	14280	
					9 10	14270	
					9 11	14280	
					9 12	14190	
					10 11	14320	
					12 11	14540	
					Mittel:	14260	
	26. März	1	Glühlampe	1058,9	0,7135	1 2	14020
		2		1150,0	1,2485	1 3	14140
3		1321,7		2,1048	1 4	14310	
4		1476,9		2,7586	2 3	14220	
				2 4	14410		
				3 4	14670		
10. April	5	918,3	1094,5	1,1399	5 6	14110	
	6	918,3	1155,3	1,4900			
				Mittel:	14270		
28. April	1	941,2	1002,2	0,4057	1 2	13820	
	2	940,9	1100,5	1,0245	3 4	13760	
	3	1020,2	1100,9	0,4518	3 5	14230	
	4	1015,6	1145,3	0,7308	3 6	14310	
	5	1014,2	1269,0	1,3909	3 7	14060	
	6	1012,9	1359,2	1,8129	4 5	14430	
	7	1011,4	1474,3	2,2516	4 6	14460	
				4 7	14120		
				5 6	14490		
				5 7	13890		
				6 7	13850		
				Mittel:	14080		
Gesamtmittel:						14200	

Tabelle 8.

$$\lambda = 0,501 \mu.$$

1906	Nr. des Vers.	t''	t'	$\lg \varphi$	Kombination	c
14. März	1	1070,7°	866,3°	1,7168	1 2	18910
	2	1070,9	927,5	1,1790	1 3	13950
	3	1070,9	1011,4	0,5198	2 3	18980
15. März	4	1291,9	1097,0	1,1987	4 5	18580
	5	1291,0	1173,8	0,7300	4 6	18890
	6	1289,2	1198,4	0,5798	5 6	14090
16. März	7	1452,2	1048,0	2,2810	7 8	14260
	8	1449,6	1261,9	0,9661	7 9	14250
	9	1446,9	1361,8	0,4639	7 10	14190
	10	1449,7	1266,7	0,9479	8 9	14230
				10 9	14430	
					Mittel: 14090	
28. April	1	1020,2	1100,9	0,4639	1 2	18650
	2	1015,4	1145,1	0,7657	1 3	14080
	3	1013,9	1263,9	1,4783	1 4	14130
	4	1012,7	1359,0	1,9299	1 5	14020
	5	1011,2	1474,2	2,4200	2 3	14270
				2 4	14250	
				2 5	14090	
				3 4	14230	
				3 5	18960	
				4 5	18720	
					Mittel: 14040	
					Gesamtmittel: 14070	

Tabelle 9.

$$\lambda = 0,478 \mu.$$

1906	Nr. des Vers.	t''	t'	$\lg \varphi$	Kombination	c
15. März	1	1291,5°	1096,9°	1,2577	1 2	14250
	2	1290,6	1173,6	0,7528	1 3	14180
	3	1288,8	1198,8	0,5955		
16. März	4	1452,0	1047,9	2,3766	4 5	14130
	5	1449,1	1261,9	1,0086	4 6	14130
	6	1450,1	1266,5	0,9890		
					Mittel: 14170	

Aus den Beobachtungen im roten Licht ($\lambda = 0,656 \mu$) ergibt sich für c der Mittelwert 14200, welchen wir auf ± 1 Proz. sicher halten. Um übersichtlich zu zeigen, daß jeder merkbare Gang von c mit der Temperatur verschwunden ist, sind in Fig. 5 die Werte von c für die entsprechenden Temperaturgrenzen, die zu der Beobachtung eines solchen Wertes gedient

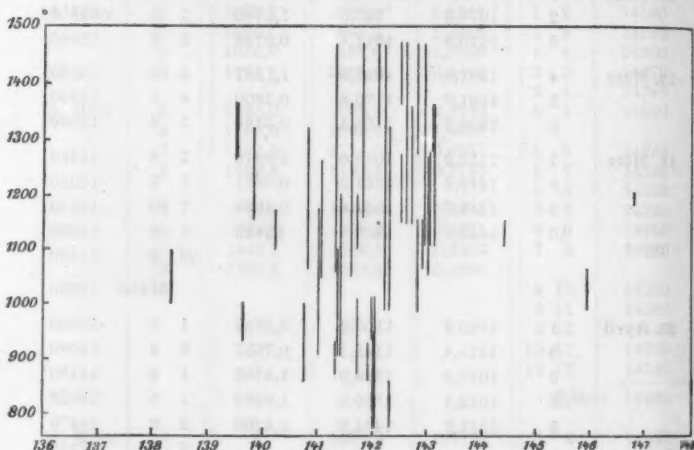


Fig. 5.

haben, eingezeichnet; als Abszisse ist der Wert von $c \cdot 10^{-2}$, als Ordinate die Temperatur in Celsiusgraden aufgetragen; die einzelnen beobachteten Werte sind durch Strecken dargestellt, die in den entsprechenden Temperaturordinaten endigen. Man erkennt zugleich aus dieser Darstellung, daß die Übereinstimmung der Beobachtungen befriedigend ist und die größeren Abweichungen kleinen Temperaturgrenzen entsprechen, bei denen ein Beobachtungsfehler stärker einget.

Auch die Bestimmungen in den anderen Farben ergeben ein konstantes c , wenn auch die Übereinstimmung wegen der geringeren Helligkeit in tiefen Temperaturen weniger gut ist. Ebensovienig ist eine Abhängigkeit des c von der Wellenlänge in dem untersuchten Gebiet anzunehmen; die Abweichungen der Mittelwerte liegen in der Fehlergrenze.

Beispiel einer optischen Temperaturmessung. Im Anschluß an die Bestimmung der Konstante c mögen hier noch zwei Beobachtungsreihen mitgeteilt werden, die sich auf die optische Temperaturmessung an einem schwarzen Körper beziehen und bis 1570° reichen. Die Temperatur konnte außerdem in gewöhnlicher Weise durch ein Thermoelement bestimmt werden, so daß man die optische Messung mit der luftthermometrischen bis 1570° vergleichen kann.

Der benutzte schwarze Körper war der erste, den wir aus reiner Magnesia zusammensetzten und mit einem dem Thermoelement O gleichen Element versahen. Wir bestimmten das Verhältnis der Helligkeiten dieses Körpers bei sechs Temperaturen für die Wellenlängen $0,656$, $0,590$ und $0,546 \mu$ mit dem Spektralphotometer. Als Vergleichskörper diente der oben erwähnte schwarze Körper. Aus dem Helligkeitsverhältnis und der niedrigsten Temperatur (972° bez. 1006°) wurden nach Gleichung (3) die fünf höheren Temperaturen nach dem Strahlungsgesetz ($c = 14200$) berechnet. Sie sind neben dem Logarithmus des beobachteten Helligkeitsverhältnisses in Tab. 10 aufgeführt. Zur Vergleichung sind die Werte daneben gesetzt, die sich aus der beobachteten Thermokraft nach der Formel:

$$E = 30000 \log_{10} \left(1,25 + \left(\frac{t}{1000} \right)^n \right) - 1015$$

(vgl. p. 24) berechnen.

Die Übereinstimmung zwischen den optisch und den luftthermometrisch bestimmten Werten ist befriedigend.

Der Thermokraft 16140 MV, die dem Schmelzpunkt des Palladiums entspricht, kommt nach der optischen Messung eine Temperatur von 1570° zu.

Schmelzpunkte. Um neben dieser Vergleichung der optischen Temperaturmessung mit dem Luftthermometer, die eine einwandfreie thermoelektrische Messung voraussetzt, noch einen anderen Anhaltspunkt zur Beurteilung der Übereinstimmung zu gewinnen, haben wir mit dem Spektralphotometer unter Benutzung des rotierenden Sektors und der Rauchgläser die Helligkeitsverhältnisse bei den Schmelztemperaturen von Gold, Palladium und Platin bestimmt. An Stelle des bei der

Tabelle 10.

1906	λ	Nr.	t''	$\lg \frac{\varphi_t}{\varphi_1}$	t'		
					optisch	lufttherm.	
3. Okt.	0,656	1	912,2°		[972]°		
		2	910,2	0,7098	1098	1099°	
		3	909,5	1,0842	1176	1177	
		4	908,1	1,6887	1323	1326	
		5	907,5	2,2213	1480	1488	
		6	907,2	2,4944	1574	1580	
	0,590	1	912,1				
		2	909,9	0,7750	1096	1097	
		3	909,3	1,1990	1176	1174	
		4	907,7	1,8835	1325	1327	
		5	907,2	2,4791	1484	1487	
		6	906,9	2,7735	1574	1580	
	0,546	1	912,0				
		2	909,6	0,8332	1094	1095	
		3	909,0	1,2912	1173	1172	
		4	907,4	2,0498	1326	1328	
		5	906,8	2,6870	1484	1487	
		6	906,5	3,0053	1574	1580	
	5. Okt.	0,656	1	923,3		[1006]	
			2	922,1	0,7354	1147	1147
			3	921,3	1,2020	1253	1253
			4	920,3	1,5619	1346	1345
			5	919,7	1,9021	1445	1448
			6	919,1	2,2998	1578	1583
0,590		1	923,1				
		2	921,9	0,8173	1146	1146	
		3	920,8	1,3379	1253	1252	
		4	919,8	1,7421	1347	1345	
		5	919,3	2,1242	1448	1447	
		6	919,1	2,5542	1578	1584	
0,546		1	922,9				
		2	921,6	0,8820	1145	1146	
		3	920,5	1,4442	1252	1252	
		4	919,5	1,8837	1347	1344	
		5	919,0	2,2920	1446	1447	
		6	918,8	2,7653	1578	1584	

Bestimmung von c verwandten schwarzen Körpers, setzten wir vor den Spalt einen schwarzen Körper aus reiner Magnesia in einem Iridiumrohr; letzteres hatte eine Länge von 18 cm und einen Durchmesser von 2,5 cm und war von der Firma Heräus freundlichst zur Verfügung gestellt worden. Es war an seinem Ende mit Platinscheiben versehen, denen Akkumulatorenstrom durch angeschweißte Silberbänder zugeführt wurde; nach außen war es durch einen doppelten Mantel aus Schamotte geschützt. Das durchzuschmelzende Drahtstück befand sich auf der vorderen Seite der mittleren Querwand, die anvisiert wurde. Es war in einen längeren Draht aus Platinrhodium (10 Proz. Rh) eingeschmolzen, dessen freie Enden durch enge Löcher in der Wand nach hinten hinausführten und dort zu einem Stromkreis mit einem empfindlichen Zeigergalvanometer geschlossen waren, welches das Durchschmelzen anzeigte. Die Stärke des Heizstromes konnte man in gewünschter Weise steigern, indem die einzelnen Teile eines Vorschaltwiderstandes bis zum Kurzschluß nebeneinander geschaltet wurden. Zum Schmelzen von Platin waren z. B. 350 Amp. bei einer Spannung von 8 Volt nötig. Da wir wegen der Stäubung des Iridiums kein Thermoelement in den schwarzen Körper einführen konnten, haben wir die Helligkeitsmessungen nach dem Vorgang von Nernst auf den Schmelzpunkt des Goldes (1064°) bezogen, der zwischen durch häufiger bestimmt wurde. Durch Beobachtungen an dem großen schwarzen Körper (mit Thermoelement) hatten wir uns überzeugt, daß die Bestimmung der Helligkeit auch im nicht stationären Zustand für die Temperaturmessung annähernd brauchbar bleibt. Freilich ist die Genauigkeit nicht so groß, wie bei den obigen Messungen von c an dem stationären schwarzen Körper. Es liegt dies wohl zum großen Teil an der ungenauen Einstellung des Photometers, mit dem das Steigen der Helligkeit bis zum Momente des Durchschmelzens verfolgt werden muß. Einmal ermüdet das Auge mehr, sodann ist auch eine Wiederholung der Einstellung unmöglich, da die Helligkeit nach dem Durchschmelzen weiter steigt.

Die durchzuschmelzenden Drahtstücke wurden dick genug (meistens 0,6 mm) gewählt, um eine merkliche Legierung durch das zerstäubte Iridium des Heizrohres zu verhindern.

Tabelle 11.
Platinschmelzpunkt.

λ	1906	Sektorstellung bei				Zahl der Rauchgläser			Heiligkeitsverhältnis		t
		Au-Sm	Mittel	Pt-Sm	Mittel	Au-Sm	Pt-Sm	beob.	red. auf 0,656 μ		
0,656	12. April	94,19		6,81		1	3			1793°	
		94,89		6,76		1	3				
		98,13	98,9	6,96	6,84	1	3	302			
	26,85		9,32								
	26,83		9,25								
	27,46										
0,590	14. Sept.	26,90	27,0		9,28		3	800		1791	
	67,8		17,57								
	67,4		17,47								
	65,5		17,18								
0,546	17. Sept.	66,9								1786	
		65,2									
		64,0									
	66,5	66,2		17,41		3	556	294			
	92,5		9,88								
	86,7		9,67								
0,546	18. Sept.	90,4		9,72						1781	
		96,7									
		92,7									
	94,0										
	85,6	91,6		9,76		3	895	287			
	94,4										
0,546	20. Sept.	68,1		6,99						1791	
		68,9	69,9	7,00	6,96		3	945	800		
		69,9									

Tabelle 12.
Palladiumschmelzpunkt.

λ	1906	Sektorstellung bei			Zahl der Rauchgläser			Helligkeitsverhältnis		t
		Au-Sm	Mittel	Pd-Sm	Au-Sm	Mittel	Pd-Sm	beob.	red. auf 0,656 μ	
0,656	12. April	s. o.	98,9	4,59	1	4,73	2	93,1	—	1584°
	19. April	98,40 97,91	98,15	4,98 4,95 4,99	1	4,97	2	92,6	—	1588
0,590	14. Sept.	s. o.	27,0	6,59	—	6,59	2	90,3	—	1579
	17. Sept.	s. o.	66,2	11,94 12,35 12,34	—	12,18	2	153,5	92,4	1583
0,546	18. Sept.	s. o.	91,6	8,22 8,54 8,31	—	8,36	2	229	92,0	1582

In den Tab. 11 und 12 sind die Sektoreinstellungen beim Schmelzpunkt des Goldes und dem des Platins bez. des Palladiums nach Reduktion der Beobachtungen eines Tages auf gleiche Temperatur des Vergleichskörpers angegeben, daneben die Anzahl der Rauchgläser und die daraus berechnete Gesamtschwächung von der Temperatur des Platin- bez. Palladiumschmelzpunktes auf die des Goldschmelzpunktes. Für die Farben $0,590 \mu$ und $0,546 \mu$ ist zur Vergleichung das Helligkeitsverhältnis durch Multiplikation seines Logarithmus mit $\frac{0,590}{0,656}$ bez. $\frac{0,546}{0,656}$ auf die Wellenlänge $0,656 \mu$ reduziert.

Als Mittel folgt hieraus:

Platinschmelzpunkt	1789°
Palladiumschmelzpunkt	1582°

Es sei hier noch eine Bestimmung des Platinschmelzpunktes angeführt, bei der wir statt vom Goldschmelzpunkt von der mit dem Thermolement gemessenen Temperatur von 1477° ausgingen. Es wurden die Wellenlängen $0,656 \mu$ und $0,478 \mu$ beobachtet. Für die erste ergab sich zwischen 1477° und dem Platinschmelzpunkt eine Helligkeitssteigerung um das 6,29fache, für die zweite um das 13,44fache. Hieraus folgt im Mittel für den Schmelzpunkt 1788° . Unter Annahme der alten Temperaturskale und des Wertes 14600 für c würde man 1750° berechnen.

Nernst und v. Wartenberg¹⁾, welche dieselbe Methode für die Bestimmung von Schmelzpunkten früher anwandten, finden für die Wellenlänge $0,590$ eine 517fache Steigerung der Helligkeit zwischen dem Gold- und dem Platinschmelzpunkte. Unter der Annahme, daß $c = 14600$ ist, erhalten sie für den Schmelzpunkt des Palladiums und des Platins 1541 und 1745° ; auf $c = 14200$ umgerechnet würden die Zahlen 1563 und 1775° lauten.

IV. Das optische Pyrometer.

Schwächt man eine schwarze Strahlung von der absoluten Temperatur T_1 auf die Temperatur T_2 , so kann man das Schwächungsverhältnis φ nach dem Strahlungsgesetz

1) W. Nernst u. H. v. Wartenberg, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 1906, p. 48 u. 146.

$$\log \text{nat } \varphi = \frac{c}{\lambda} \left\{ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right\}$$

berechnen, wenn c und λ gegeben sind. Da die wirksame Wellenlänge bei der Verwendung farbiger Gläser aus deren Durchlässigkeit nur ungenau zu entnehmen ist, so leitet man sie vorteilhafter aus dem Strahlungsgesetz ab, indem man φ anderweitig bestimmt. Wir haben dies für eine Reihe von Temperaturen T_1 ausgeführt, um gleichzeitig zu untersuchen, ob die wirksame Wellenlänge von der Temperatur abhängt.

Zu den Versuchen diente der große schwarze Körper. Die Schwächungen wurden durch Spiegelung bewirkt, und zwar kam einmal eine doppelte Schwächung φ_1 durch zwei reflektierende Prismen, ferner eine einfache φ_2 durch ein Prisma zur Verwendung. Um beide Male denselben Strahlen-

gang zu haben, fügten wir im letzteren Falle noch ein total reflektierendes Prisma hinzu (Fig. 5). Die Schwächungsverhältnisse beider Systeme wurden wiederholt mit dem rotierenden Sektor gemessen,

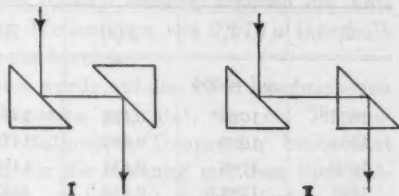


Fig. 6.

wobei wir mit Benutzung des optischen Pyrometers System II durch einfache Vertauschung, I aber unter Zwischenschaltung von II beobachteten, weil sonst die Sektoröffnung zu klein geworden wäre. Als Beispiel mögen die folgenden Beobachtungen dienen, die bei verschiedenen Helligkeiten angestellt wurden.

Im roten Licht		Im grünen Licht	
φ_1	φ_2	φ_1	φ_2
228	20,95	218	21,61
227	20,97	210	21,58
225	21,44	204	21,42
215	20,95	212	21,73
225	22,45	214	21,95
231	21,05		
	21,15		
Mittel 224,5	21,28	Mittel 212	21,65

Die Messungen der Wellenlänge sind in Tab. 13 und 14 enthalten. Es kam uns zunächst auf die Beobachtungen im roten Licht an, welches am gleichmäßigsten ist, da das Kupferoxydulglas nur Wellenlängen zwischen $0,694$ und $0,602 \mu$ durchläßt. Es sind hier je zwei verschiedene Werte von φ_1 und φ_2 zugrunde gelegt, die durch Änderungen an den schwächenden Prismen bedingt sind. Die für λ gefundenen Werte sind innerhalb der Fehlergrenze, die durch die Genauigkeit der Einstellung mit dem optischen Pyrometer gezogen ist, konstant; im Mittel ist $\lambda = 0,650 \mu$ für $c = 14200$.

Tabelle 13.

Im roten Licht.

T_1	T_2	$\lambda (\mu)$	T_1	T_2	$\lambda (\mu)$
$\varphi_1' = 256$			$\varphi_1 = 224,5$		
1377°	1020°	0,653	1418°	1053°	0,641
1504	1083	0,662	1478	1082	0,650
1650	1165	0,647	1483	1083	0,654
1691	1189,5	0,654 ¹⁾	1597	1146,5	0,646
Mittel 0,654			1616	1152,5	0,653
$\varphi_2' = 21,98$			1726	1215	0,640
1172,5	1007,5	0,642	1734	1217	0,643
1179	1011,5	0,647	1749	1223,5	0,644
1241	1053	0,661	Mittel 0,645		
1314,5	1107	0,656	$\varphi_2 = 21,28$		
1356	1138,5	0,641	1417	1183,5	0,648
1378	1151	0,659	1484	1228,5	0,651
1434	1193,5	0,649	1598	1305	0,652
1504,5	1239,5	0,653	1616	1318	0,649
1650,5	1341	0,643	1634	1329	0,652
1693	1364	0,654	1726	1390	0,650
Mittel 0,650			1732	1394	0,651
			1749	1408	0,644
			Mittel 0,649		

1) Hier gilt der Wert $\varphi_1 = 224,5$.

Tabelle 14.
Im grünen Licht.

T_1	T_2	$\lambda (\mu)$	T_1	T_2	$\lambda (\mu)$
$\varphi_1 = 211,6$			$\varphi_2 = 21,65$		
1418°	1084°	0,576	1417°	1206,5°	0,570
1479	1122,5	0,569	1480	1250,5	0,573
1616	1196	0,576	1615	1346,5	0,570
1633	1207,5	0,572	1633	1352,5	0,586
1725	1259	0,569	1725	1423	0,567
1749	1270	0,572	1748	1439	0,567
Mittel 0,572			Mittel 0,572		

Auch für das grüne Glas, dessen Durchlässigkeit das große Gebiet von 0,656 bis 0,446 μ umfaßt, ergeben die Versuche noch eine konstante Wellenlänge von 0,572 μ innerhalb des beobachteten Temperaturbereichs.

Das optische Pyrometer wurde auf den oben beschriebenen schwarzen Körper aus Magnesia gerichtet, der ein Thermoelement enthielt und bei stationärer Temperatur beobachtet wurde. Eine Temperatur, die die Messung mit dem Spektralphotometer zu 1570° ergab, wurde mit dem optischen Pyrometer an verschiedenen Tagen zu 1567 und 1571° bestimmt. Die beiden Apparate sind also bei dieser hohen Temperatur noch in guter Übereinstimmung. Die Einstellung des optischen Pyrometers geschah im roten Licht mit der Prismenschwächung φ_1 .

Das Ergebnis der Arbeit läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Thermoelement bis 1600° C. an das Stickstoffthermometer angeschlossen ist; der Fehler, der hauptsächlich durch die ungleichmäßige Temperaturverteilung des Gefäßes bewirkt wird, dürfte auch bei der höchsten Temperatur 10° nicht überschreiten. Die Konstante c des Strahlungsgesetzes wäre damit auf etwa 1 Proz. sichergestellt. Streng genommen wäre an den Angaben des Luftthermometers noch die Korrektur auf die absolute Temperatur anzubringen gewesen, bevor sie auf das Strahlungsgesetz angewandt wurden. Es ist unterblieben, weil die immerhin noch ziemlich ungenau

bekannte Verbesserung bei dem geringen Anfangsdruck des Luftthermometers vollständig in die Fehlergrenze fällt.

Zu den früher festgelegten Schmelzpunkten, mit denen man ein Thermoelement an die Stickstoffskale anschließen kann, tritt als neuer Fixpunkt der Schmelzpunkt des Palladiums, der sich zu 1575° ergeben hat. Für die optische Temperaturmessung genügt die Bestimmung einer einzigen Temperatur, sei es mit einem geeichten Thermoelement, sei es mit einem Schmelzpunkt. Von da aus rechnet man mit dem Wert 14200 für die Konstante c nach dem Strahlungsgesetz weiter.¹⁾

Charlottenburg, den 1. November 1906.

1) Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt behält für die amtliche Prüfung der Thermoelemente und der optischen Pyrometer die bisherigen Grundlagen vorläufig bei.

(Eingegangen 3. November 1906.)

2. Die „Interferenzkurven gleicher Neigung“
im polarisierten Lichte;
von Otto Lummer.

Als Haidinger¹⁾ im Jahre 1849 am Glimmer und 1854 auch an planparallelen Glasplatten „Plattenringe“ beobachtete²⁾ und sie in richtiger Erkenntnis ihrer Entstehung den „Berührungsringsen“ des Newtonschen Farbenglases gegenüberstellte, ahnte er nicht, welche bedeutsame Entdeckung er gemacht hatte, da er den prinzipiellen Unterschied beider Erscheinungen in seiner Tragweite nicht erkannte. So kam es, daß die Haidingerschen Ringe wenig Beachtung fanden und Fizeau³⁾ noch im Jahre 1862 das Entstehen von Interferenzstreifen an planparallelen Platten überhaupt als unmöglich hinstellte. Auch Mascart⁴⁾, welcher die Theorie der Ringe genauer studierte, zog aus ihr keine Konsequenzen.

Unabhängig von beiden Beobachtern habe auch ich⁵⁾ diese Ringe gefunden, ihre Theorie gegeben und schon damals die Bedeutung der „Kurven gleicher Neigung“ (Plattenringe) gegenüber den „Kurven gleicher Dicke“ (Berührungsringsen) voll erkannt und ausgesprochen. Diese besteht in ihrer Anwendung auf die Untersuchung planparalleler Platten auf gleiche Dicke innerhalb $\frac{1}{200000}$ mm, und in dem Umstande, daß sie bei jeder beliebigen Dicke der Platte auftreten müssen, vorausgesetzt, daß diese absolut planparallel, das benutzte Licht absolut homogen und bis zu beliebig hohem Gangunterschied interferenzfähig ist.⁵⁾ Auf dieser Erkenntnis fußt die Verwirklichung der Interferenz bei hohem Gangunterschied, die Untersuchung des Lichtes auf seine Homogenität und die moderne Interferenzspektroskopie überhaupt.

1) W. Haidinger, Pogg. Ann. 77. p. 219—228. 1849.

2) W. Haidinger, Pogg. Ann. 96. p. 453—468. 1855.

3) H. Fizeau, Ann. de chim. et phys. (3) 66. p. 429. 1862.

4) E. Mascart, Ann. de chim. et phys. 23. p. 128. 1871.

5) O. Lummer, Inaug.-Dissert. Berlin 1884 und Wied. Ann. 23. p. 49—84. 1884.

Als der Begründer der Interferenzspektroskopie muß Fizeau¹⁾ angesehen werden, welcher aus dem Verlauf der Newtonschen Ringe am Farbengläse bei kontinuierlich wachsendem Abstand beider Bestandteile (Linse und Planglas) auf die Duplizität der Natriumlinie schloß und das Verhältnis der Wellenlängen der beiden *D*-Linien berechnete. Ganz der gleichen Methode bediente sich A. A. Michelson²⁾, nur daß er statt der Fizeauschen Kurven gleicher Dicke die Kurven gleicher Neigung der Untersuchungsmethode zugrunde legte. Mittels seines zu einem ganz anderen Zwecke konstruierten und verwendeten Interferometers erzeugte er die Haidinger-Mascart-Lummerschen Ringe an einer *planparallelen Luftplatte von kontinuierlich veränderlicher Dicke*³⁾ und studierte wie Fizeau beim Newtonschen Farbengläse das Aussehen und den Verlauf der Planparallelitätsringe bei wachsendem Gangunterschiede. Die hieraus gezogenen Schlußfolgerungen auf die Art und Zusammensetzung der benutzten Lichtquelle sind aber nur in ganz speziellen Fällen eindeutig und zwingend. Es bedeutete daher einen großen Fortschritt, als Perot und Fabry⁴⁾ auf Grund einer von Boulouch⁵⁾ aufgestellten Theorie die Interferenzspektroskopie ihres hypothetischen Charakters entkleideten und die Auflösung feinsten Spektrallinien auf eine sichere Basis stellten. Sie bedienen sich wie Michelson einer Luftplatte von variabler Dicke, nur mit dem Unterschiede, daß sie die Luftplatte mit Hilfe zweier schwach pris-

1) H. Fizeau, l. c.

2) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) 31. p. 338—346. 1891; 34. p. 280—299. 1892; Journ. de phys. (3) 3. p. 5—22. 1894; vgl. auch H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1900.

3) Das hierzu verwendete Interferometer hatte Michelson schon viel früher ersonnen, um die Frage zu entscheiden, ob sich der Äther mit den Körpern bewegt oder in absolute Ruhe verharrt (Phil. Mag. [5] 13. p. 236—242. 1882). Die Bedeutung der bei *planparalleler* Luftplatte entstehenden Ringe ist nicht erkannt.

4) A. Perot und Ch. Fabry, Ann. de chim. et phys. (7) 12. p. 459—501. 1897; Compt. rend. 1897, 1898, 1899 und 1900; Ann. de chim. et phys. (7) 16. 1899 und Bulletin Astron. Janvier 1899; vgl. auch M. Hamy, Compt. rend. 125. p. 1092—1094. 1897. Näheres vgl. in Kaysers Handbuch der Spektroskopie, p. 482 ff.

5) A. Boulouch, Journ. de Phys. (2) 2. p. 316—320. 1898.

matischen Platten erzeugen und die sie bildenden Oberflächen mit einer durchsichtigen *Silberschicht* überziehen. Dadurch kommen auch die *vielfach reflektierten* Strahlen zur Mitwirkung, wodurch die Interferenzringe an Schärfe und Deutlichkeit sehr gewinnen, so daß die Ringsysteme zweier Wellen sich nicht auslöschen, wenn die Minima des einen mit den Maximis des anderen koinzidieren, sondern *nebeneinander getrennt sichtbar* bleiben.

Die durch diese „versilberte“ Luftplatte erreichte Auflösungskraft benachbarter Spektrallinien suchte Michelson später durch die Konstruktion seines „Stufengitters“ zu erreichen¹⁾, welches aus einem treppenartigen Satz von planparallelen Platten besteht und in der Wirkung einem Gitter mit Spektren hoher Ordnungszahl gleichkommt.

Auf indirektem Wege gelangte auch ich fast gleichzeitig zur Lösung desselben Problems. Beim Studium der von mir beobachteten „komplementären Interferenzerscheinungen im reflektierten Lichte“²⁾ lernte ich zunächst den Einfluß der vielfach reflektierten Strahlen auf den Intensitätsabfall vom Maximum zum Minimum der Kurven gleicher Neigung kennen, da diejenige Komplementäterscheinung, welche die scharfen und linienförmigen Interferenzen zeigt, ihre Existenz lediglich den *vielfach* reflektierten Strahlen verdankt. Von da war es nur ein kleiner Schritt zu der Erkenntnis, daß auch eine planparallele Glasplatte von genügender Dimension bei streifender Inzidenz Interferenzringe mit steil abfallender Intensität erzeugen und demnach eine große Auflösungskraft erlangen müsse.³⁾ Tatsächlich sah ich hierbei unter Anwendung von Quecksilberlicht, z. B. bei Benutzung der hellgrünen Linie, mehrere Ringsysteme nebeneinander, wo ich früher mit Natriumlicht nur „neutrale“ Stellen beobachten konnte.

Denn schon in meiner Inauguraldissertation hatte ich die planparallele Platte auch bei streifender Inzidenz der Strahlen benutzt und beim Übergang von dieser zu senkrechter Inzidenz unter Anwendung von Natriumlicht periodisches Verschwinden und Wiedererscheinen der Plattenringe beobachtet. Bei Be-

1) A. A. Michelson, *Astrophys. Journ.* 8. p. 86—47. 1898; *Journ. de phys.* (8) 8. p. 305—314. 1899.

2) O. Lummer, *Sitzungsber. d. Berl. Akad.* v. 3. Mai 1900. p. 504—513.

3) O. Lummer, *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.* 3. Nr. 7. p. 85—98. 1901.

nutzung von Quecksilberlicht und im Besitz längerer Plattenstreifen hätte ich schon 1884 beobachten müssen, was ich bei meinem Interferenzspektroskop auf Grund theoretischer Überlegung gesucht und auch gefunden habe. Statt der „neutralen“ Stellen zeigt dieses die Ringsysteme der verschiedenen im Lichte enthaltenen Lichtsorten getrennt nebeneinander.

Um den bei streifender Inzidenz der Lichtstrahlen eintretenden Lichtverlust zu eliminieren, wurde auf den Plattenstreifen ein kleines rechtwinkliges Prisma aufgekittet, so daß nur 4 Proz. der einfallenden Intensität verloren gehen und die wirksamen Strahlen doch den Plattenstreifen streifend treffen; so entstand das Lummer-Gehrckesche „Interferenzspektroskop“, mit Hilfe dessen die von Perot und Fabry als dreifach hingestellte hellgrüne Quecksilberlinie zum ersten Male als komplizierter und zwar als *achtfach* erkannt wurde¹⁾.

Bei allen Interferenzspektrometern und Apparaten hoher Auflösungskraft ist diese von zwei Faktoren abhängig, dem Gangunterschied der interferierenden Strahlen (Ordnung des Spektrums, Dicke der Platte etc.) und dem Intensitätsabfall vom Maximum zum Minimum der Interferenz- oder Beugungsstreifen, d. h. der Schärfe des Maximums. Im folgenden teile ich eine Studie mit, welche den Zweck verfolgte, die Abhängigkeit der Schärfe der Kurven gleicher Neigung im *polarisierten Lichte* vom Azimut des Polarisators und Analysators festzustellen und die hierbei beobachtete auffallende Veränderung des Intensitätsabfalls und die merkwürdige *Verdoppelung* der Streifenanzahl theoretisch zu erklären.

Die maximale Schärfe der Kurven gleicher Neigung („Airysche Schärfe“).

Gewöhnlich betrachtet man bei den Interferenzerscheinungen planparalleler Platten nur die Interferenz des an der vorderen und hinteren Fläche der Platte reflektierten Strahles (1 und 2 Fig. 1) und erhält so auch die Lage und Gestalt der Interferenzkurven ganz richtig. Will man aber außerdem die Helligkeitsverteilung im Ringsystem bestimmen, so muß man notwendig auch die *vielfach reflektierten* Strahlen (3, 4, 5 etc.

1) O. Lummer u. E. Gehrcke, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1902. p. 11—17.

bis ∞) in die Berechnung ziehen. Für die Orte der Maxima und Minima ist dies auf eine Einwendung Poissons hin zuerst von Fresnel geschehen.

Ganz allgemein für einen beliebigen Einfallswinkel hat für die sogenannten „Farben dünner Blättchen“ Airy diese Berechnung durchgeführt. Seine Theorie gilt aber nicht nur für

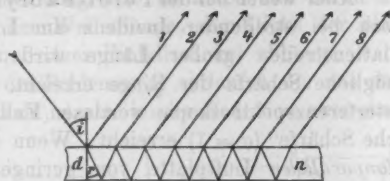


Fig. 1.

dünne Blättchen, sondern sie ist auch auf die im Unendlichen betrachteten Haidinger-Mascart-Lummerschen Ringe an dicken planparallelen Platten anwendbar.

So kommt es, daß die vollkommene Theorie da war, noch ehe diese Ringe überhaupt beobachtet waren.

Ist i der Einfallswinkel des ankommenden Strahles und r der zugehörige Brechungswinkel, so ist $n = \sin i / \sin r$ der Brechungsindex der Platte und $\beta = 4 \pi n d \cos r / \lambda$ die Phasendifferenz zwischen je zwei benachbarten Strahlen des Komplexes (1 bis ∞), wenn d die Plattendicke und λ die Wellenlänge des Lichtes bedeuten. Bezeichnen wir ferner mit „Eins“ die Intensität des einfallenden Lichtes und mit σ^2 den Reflexionsfaktor, so ist nach Airy die Intensität im Vereinigungspunkt aller Strahlen 1 bis ∞ im reflektierten Lichte proportional dem Ausdruck:

$$I = \frac{4 \sigma^2 \sin^2 \beta / 2}{(1 - \sigma^2) + 4 \sigma^2 \sin^2 \beta / 2} = \frac{1}{1 + \frac{(1 - \sigma^2)}{4 \sigma^2 \sin^2 \beta / 2}}$$

Der Wert von σ^2 gibt an, welcher Bruchteil vom auffallenden Licht reflektiert wird. Bedenkt man, daß $\sin^2 \beta / 2$ vom Maximum zum Minimum zwischen den Werten Eins und Null schwankt, so erkennt man ohne viel Rechnung, daß der Intensitätsverlauf vom hellen zum dunklen Ring ein sinusartiger sein wird, solange der Wert von σ genügend klein ist, während der Intensitätsabfall ein um so steilerer wird, je näher σ dem Werte Eins kommt.

Diese Überlegungen sind im wesentlichen auch von Perot und Fabry angestellt worden und vor ihnen hatte schon Boulouch die beiden Fälle genannt, in denen der Reflexions-

faktor σ hohe Beträge erreicht: nämlich *streifende Inzidenz* oder *durchsichtige Versilberung* der Plattenoberflächen.

Aber weder bei der Perot-Fabry'schen versilberten Platte, noch bei streifender Inzidenz am Lummer-Gehrckeschen Plattenstreifen großer Länge wird die theoretisch größtmögliche Schärfe der Ringe erreicht. Nur in einem für die Interferenzspektroskopie wertlosen Falle wird die volle „Airysche Schärfe“ ($\sigma = 1$) erreicht: Wenn man die Ringe an einer *planparallelen* Luftplatte von geringer Dicke zwischen zwei rechtwinkligen Glasprismen erzeugt und in unmittelbarer Nähe der Totalreflexion beobachtet. Hier kommen bei genügender Dünne und Länge der Luftplatte nicht nur *alle* vielfach reflektierten Strahlen zur Wirksamkeit, sondern es wird der Reflexionskoeffizient auch nahezu gleich Eins. Ich benutzte diese Ringe, um an ihnen die Komplementärscheinung im reflektierten Lichte experimentell zu erweisen, welche ihre Entstehung dem Strahlenkomplex 3 bis ∞ verdankt. Wir wollen diese Ringe auch der folgenden Erörterung zugrunde legen, wengleich die neue Erscheinung auch an den Ringen einer planparallelen Glasplatte bei schräger Inzidenz demonstriert werden kann. Auch bei ihr spielen die vielfach reflektierten Strahlen die Hauptrolle, da ihre gegenseitige Intensität beim Drehen des Polarisators oder Analysators geändert und so die Airysche Schärfe verändert wird.

Anordnung des Versuches: Die in Fig. 2 skizzierte Versuchsanordnung ist ähnlich derjenigen zur Beobachtung der Komplementärscheinung im reflektierten Lichte, in die sie bei Weglassung der beiden Nicol'schen Prismen N_1 und N_2 übergeht. Vor dem weitgeöffneten Spalt des Kollimators S steht die Aronssche Quecksilberlampe in der vom Verfasser angegebenen Form.¹⁾ Die aus dem Kollimator austretenden parallelen Strahlen treffen auf die Blende S_1 , durchsetzen den Polarisor N_1 und treffen die Luftplatte AC unter nahe dem Winkel der totalen Reflexion. Die sämtlichen aus dem auffallenden engen Strahlenzylinder entstehenden vielfach reflektierten Anteile 1, 2, 3 etc. werden nach Durchgang durch den Analysator N_2 vom Fernrohrobjektiv aufgenommen und in einem Punkte vereinigt.

1) O. Lummer, Zeitschr. f. Instrumentenk. 21. p. 201—204. 1901.

Hat man das Fernrohr auf Unendlich eingestellt, so sieht man ein System scharf ausgeprägter Interferenzstreifen, welche parallel zur totalen Reflexionsgrenze verlaufen und deren Abstand voneinander von der Wellenlänge, der Dicke der planparallelen Luftschicht und dem Einfallswinkel abhängt.

Bei enger Blende des Schirmes s_1 verlaufen die aus dem einfallenden Bündel (Strahl) durch innere Reflexion entstehenden vielfachen Bündel

getrennt voneinander, so daß man sie mit Hilfe der Blende s_2 einzeln abblenden und unwirksam machen kann. Ohne Okular sieht der Beobachter die einzelnen Bündel des Komplexes, d. h. die verschiedenen virtuellen Bilder der Blendenöffnung s_1 nebeneinander liegen. Bei Abblendung von 1 und 2 des Strahlenkomplexes tritt dann die erwähnte Komplementärererscheinung im reflektierten

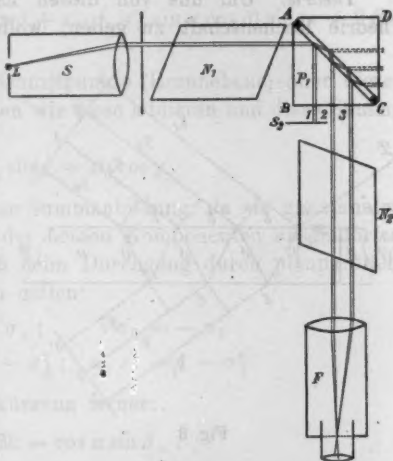


Fig. 2.

Licht auf. Davon sehen wir jetzt ab; vielmehr benutzen wir eine so dünne Luftplatte, daß alle vielfachen Strahlen mitwirken, und ändern die Intensität oder Größe der Mitwirkung der einzelnen Strahlen lediglich durch die Stellung von Polarisator und Analysator. Eine so dünne planparallele Luftplatte stellt man sich dadurch her, daß man die Hypotenuse des einen Prismas P_1 durchsichtig versilbert und das Silber bis auf zwei schmale seitliche Streifen bei A und C fortnimmt.

Erscheinung. Beobachtet man ohne Okular die virtuellen Bilder der Öffnung s_1 , so sieht man, wie sich deren Helligkeitsabstufung beim Drehen des Analysators ändert und erkennt, daß nacheinander alle einzelnen Bündel oder mehrere zugleich ganz ausgelöscht und der Mitwirkung entzogen werden.

Beobachtet man mit Okular, so wird das Streifensystem beim Drehen des Analysators (außer wenn der Polarisator eine der Hauptstellungen in oder senkrecht zur Einfallsebene annimmt) gleichsam *beweglich*. Die Streifen scheinen zu wandern! In Wirklichkeit aber ändert sich nur die Intensitätsverteilung vom Maximum zum Minimum, die absolute Intensität der Maxima und die Anzahl dieser.

Theorie. Um uns von diesen Erscheinungen durch die Theorie Rechenschaft zu geben, wollen wir den allgemeinen

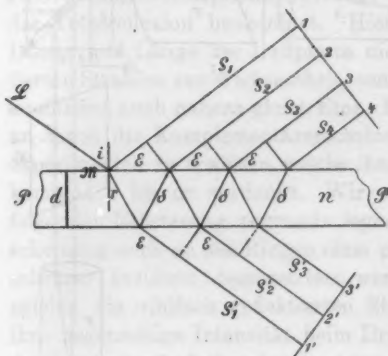


Fig. 3.

Fall behandeln, daß eine ebene Welle $\mathcal{L}\mathcal{M}$ (Fig. 3) unter dem Winkel i auf die planparallele Platte \mathcal{S} falle, deren Dicke d und deren Brechungsindex n sei. Ist a die Amplitude der einfallenden Welle und λ die Wellenlänge des Lichtes, so werde der Schwingungszustand dargestellt durch den Ausdruck:

$$a \sin 2\pi \left(\frac{t}{\lambda} + \frac{t}{T} \right) = a \sin \left(2\pi \frac{t}{\lambda} + \Phi \right),$$

wo $\Phi = 2\pi t/T$ gesetzt ist.

Bedeutet σ den Koeffizienten der Veränderung, welche die Amplitude bei der äußeren Reflexion erleidet, s denjenigen beim Eintritt in die Platte, σ' den bei der inneren Reflexion und s' denjenigen beim Austritt, so erhalten wir für den Schwingungszustand der längs $\varrho_1, \varrho_2, \varrho_3$ etc. gespiegelten Wellen für die beiden Komponenten senkrecht und parallel zur Einfallsebene:

- | | | |
|----|--|---|
| 1. | $a \sigma_{\perp} \cos \alpha \sin x$ | $a s_{\parallel} \sin \alpha \sin x,$ |
| 2. | $a s_{\perp} \sigma'_{\perp} s'_{\perp} \cos \alpha \sin (x + \beta)$ | $a s_{\parallel} \sigma'_{\parallel} s'_{\parallel} \sin \alpha \sin (x + \beta),$ |
| 3. | $a s_{\perp} \sigma'_{\perp} s'_{\perp} \cos \alpha \sin (x + 2\beta)$ | $a s_{\parallel} \sigma'_{\parallel} s'_{\parallel} \sin \alpha \sin (x + 2\beta),$ |

wo σ_{\perp} und s_{\perp} bez. σ_{\parallel} und s_{\parallel} die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten für senkrecht bez. in der Einfallsebene polarisiertes Licht bedeuten. Bildet der *Analysator* mit der Einfallsebene der Strahlen den Winkel δ , so ist der Schwingungszustand der einzelnen reflektierten Anteile nach Verlassen des Analysators:

1. $a(\sigma_{\perp} \cos \alpha \sin \delta + \sigma_{\parallel} \sin \alpha \cos \delta) \sin x$,
2. $a(s_{\perp} s'_{\perp} \sigma'_{\perp} \cos \alpha \sin \delta + s_{\parallel} s'_{\parallel} \sigma'_{\parallel} \sin \alpha \cos \delta) \sin(x + \beta)$,
3. $a(s_{\perp} s'_{\perp} \sigma'^2_{\perp} \cos \alpha \sin \delta + s_{\parallel} s'_{\parallel} \sigma'^2_{\parallel} \sin \alpha \cos \delta) \sin(x + 2\beta)$.

Um die Intensität im Schnittpunkte (Brennebene) aller dieser Anteile zu finden, müssen wir diese addieren und diese Summe in die Form bringen:

$$A_0 \sin \chi + B_0 \cos \chi.$$

Wir übergehen diese Summenbildung, da sie ganz analog der von Airy für eine der beiden Komponenten ausgeführten ist. Bedenken wir, daß beim Durchgang durch planparallele Platten die Beziehungen gelten:

$$\begin{aligned} \sigma'_{\perp} &= -\sigma_{\perp}; & \sigma'_{\parallel} &= -\sigma_{\parallel}; \\ s_{\perp} s'_{\perp} &= 1 - \sigma^2_{\perp}; & s_{\parallel} s'_{\parallel} &= 1 - \sigma^2_{\parallel} \end{aligned}$$

und setzen wir zur Abkürzung ferner:

$$\begin{aligned} \mathfrak{R} &= \cos \alpha \sin \delta, \\ Q &= \sin \alpha \cos \delta, \end{aligned}$$

so nehmen in dem Ausdruck:

$$A_0 \sin \chi + B_0 \cos \chi$$

die Größen A_0 und B_0 folgende Werte an:

$$\begin{aligned} A_0 &= \frac{2 \alpha \mathfrak{R} \sigma_{\perp} (1 + \sigma^2_{\perp}) \sin^2 \beta / 2}{1 - 2 \sigma^2_{\perp} \cos \beta + \sigma^4_{\perp}} \\ &+ \frac{2 \alpha Q \sigma_{\parallel} (1 + \sigma^2_{\parallel}) \sin^2 \beta / 2}{1 - 2 \sigma^2_{\parallel} \cos \beta + \sigma^4_{\parallel}} = \mathfrak{R} A_{\perp} + Q A_{\parallel}; \\ B_0 &= \frac{\mathfrak{R} \alpha \sigma_{\perp} (1 - \sigma^2_{\perp}) \sin \beta}{1 - 2 \sigma^2_{\perp} \cos \beta + \sigma^4_{\perp}} \\ &+ \frac{Q \alpha \sigma_{\parallel} (1 - \sigma^2_{\parallel}) \sin \beta}{1 - 2 \sigma^2_{\parallel} \cos \beta + \sigma^4_{\parallel}} = \mathfrak{R} B_{\perp} + Q B_{\parallel}. \end{aligned}$$

Demnach ist die Intensität der Gesamtheit *aller* reflektierten Einzelwellen, welche aus dem unter dem Azimut α polarisierten einfallenden Strahle entstehen und aus dem Analysator mit dem Azimut δ austreten:

$$J_{1 \text{ bis } \infty} = A_0^2 + B_0^2 = \mathfrak{M}^2(A_{\perp}^2 + B_{\perp}^2) + Q^2(A_{\parallel}^2 + B_{\parallel}^2) \\ + 2\mathfrak{M}Q(A_{\parallel}A_{\perp} + B_{\parallel}B_{\perp}).$$

In dieser Gleichung ist die Intensitätsverteilung der Plattenringe für alle möglichen Stellungen des Polarisators und des Analysators enthalten. Tatsächlich geht sie für die Grenzfälle über in die für die Hauptschnitte abgeleitete Formel von Airy.

Für die zahlenmäßige Berechnung und Beurteilung der Erscheinung ist es zweckmäßig und wichtig, die Drehung der Schwingungsebene zu kennen, welche die einzelnen reflektierten Wellen erfahren.

Strahl 1 zerfällt in die beiden Komponenten:

$$a\sigma_{\perp} \cos \alpha \quad \text{und} \quad a\sigma_{\parallel} \sin \alpha.$$

Somit bildet die Schwingungsebene nach der Reflexion aber noch vor dem Eintritt in den Analysator (Fig. 3) mit der Einfallsebene den Winkel $90^{\circ} - \vartheta_1$, welcher gegeben ist durch die Gleichung:

$$\operatorname{tg} \vartheta_1 = \frac{\sigma_{\perp} \cos \alpha}{\sigma_{\parallel} \sin \alpha} = \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma_{\parallel}} \operatorname{ctg} \alpha = - \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)} \operatorname{ctg} \alpha.$$

Strahl 2 zerfällt in die Komponenten:

$$as_{\perp} s'_{\perp} \sigma'_{\perp} \cos \alpha \quad \text{und} \quad as_{\parallel} s'_{\parallel} \sigma'_{\parallel} \sin \alpha.$$

Demnach gilt für Strahl 2:

$$\operatorname{tg} \vartheta_2 = \operatorname{ctg} \alpha \frac{(1 - \sigma_{\perp}^2)(-\sigma_{\perp})}{(1 - \sigma_{\parallel}^2)(-\sigma_{\parallel})} = - \operatorname{ctg} \alpha \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)^3}$$

und, wie man leicht sieht, für Strahl 3:

$$\operatorname{tg} \vartheta_3 = - \operatorname{ctg} \alpha \frac{\cos(i+r)^2}{\cos(i-r)^2},$$

für Strahl 4:

$$\operatorname{tg} \vartheta_4 = - \operatorname{ctg} \alpha \frac{\cos(i+r)^2}{\cos(i-r)^2}.$$

.

Zum Beispiel betrage die Inzidenz $i = 80^\circ$ (Fig. 4) und es sei $n = 1,52$; dann wird:

$$\sigma_{\parallel} = -0,7392 \quad \text{und} \quad \sigma_{\perp} = -0,4853.$$

Ist die Schwingungsebene des Polarisators um 45° geneigt gegen die Einfallsebene, so betragen die in Fig. 4 eingetragenen Ablenkungen der einzelnen Wellen:

$$\vartheta_1 = + 33^\circ 17' 16'',$$

$$\vartheta_2 = + 47^\circ 58' 32'',$$

$$\vartheta_3 = + 25^\circ 29' 56'',$$

$$\vartheta_4 = + 11^\circ 37' 7'',$$

$$\vartheta_5 = + 5^\circ 3' 55'',$$

$$\vartheta_6 = + 2^\circ 11' 17'',$$

Schon aus solchen für verschiedene Azimute des einfallenden Lichtes gebildeten Tabellen kann man ohne weiteres ersehen, wie die Intensität der verschiedenen Einzelstrahlen beim Drehen des Analysators geändert

wird. Je nachdem die Schwingungsebene des Analysators auf derjenigen des ersten, zweiten, dritten etc. Einzelstrahles senkrecht steht, wird der erste, zweite, dritte etc. Einzelstrahl ganz ausgelöscht.

Wir geben im folgenden die Berechnung der Intensitätsverteilung von Minimum ($\sin \beta/2 = 0$ bez. $\beta/2 = k\pi$, wo k eine beliebige ganze Zahl ist) bis zum Maximum ($\sin \beta/2 = 1$ bez. $\beta = (2k + 1)\pi$) für die Werte von

$$\sin \beta/2 = 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 \text{ etc. bis } \sin \beta/2 = 1,$$

und zwar bei einigen Analysatorstellungen, wobei außer den Hauptlagen $\delta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 135^\circ$ auch noch diejenigen ausgewählt worden sind, bei denen der eine oder der andere der vielfachen Strahlen 1, 2, 3 etc. gerade ganz ausgelöscht sind.

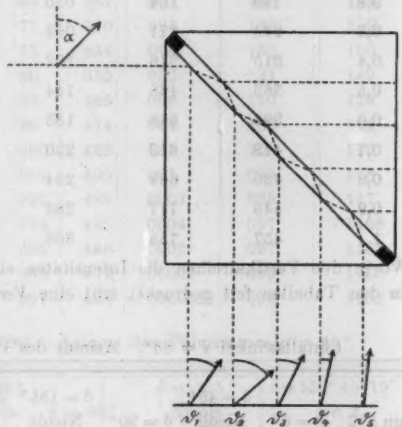


Fig. 4.

Einfallswinkel $i = 80^\circ$. Azimut des Polarisators $\alpha = 45^\circ$.

$\sin \beta/2$	$\delta = 0^\circ$	$\delta = 45^\circ$ Nicols parallel	$\delta = 90^\circ$	$\delta = 135^\circ$ Nicols gekreuzt	$\delta = 137^\circ 58' 32''$ Nr. 2 ausgelöscht
0,05	0,012	0,012	0,002	0,002	0,007
0,1	048	047	008	009	011
0,2	149	154	030	025	032
0,3	244	271	068	037	047
0,4	315	376	102	041	053
0,5	363	468	144	039	051
0,6	396	546	188	034	046
0,7	419	613	220	027	038
0,8	436	669	254	020	031
0,9	448	717	288	013	024
1	457	758	308	007	017

Wo in den Vertikalreihen die Intensitäten ein Maximum durchschreiten (in den Tabellen fett gedruckt), tritt eine *Verdoppelung* der Streifen ein.

Einfallswinkel $i = 88^\circ$. Azimut des Polarisators $\alpha = 45^\circ$.

$\sin \beta/2$	$\delta = 0^\circ$	$\delta = 45^\circ$ Nicols parallel	$\delta = 90^\circ$	$\delta = 135^\circ$ Nicols gekreuzt	$\delta = 149^\circ 17' 48''$ Nr. 3 ausgelöscht	$\delta = 153^\circ 9' 43''$ Nr. 2 ausgelöscht
0,05	0,200	0,202	0,056	0,0088	0,076	0,091
0,08	316	403	110	0232	096	121
0,09	348	445	139	0417	116	143
0,10	363	490	167	0389	113	143
0,11	382	532	188	0376	114	143
0,2	457	767	333	0237	099	133
0,3	480	874	409	0129	083	118
0,4	489	926	444	0074	074	110
0,5	493	951	463	0044	069	106
0,6	495	966	474	0027	067	103
0,7	496	975	480	0016	065	101
0,8	497	981	485	0009	064	099
0,9	498	985	488	0004	063	099
1,0	498	988	490	00001	062	098

Einfallswinkel $i = 89^\circ$. Azimut des Polarisators $\alpha = 45^\circ$.

$\sin \beta/2$	$\delta = 0^\circ$	$\delta = 25^\circ 5' 52''$	$\delta = 45^\circ$	$\delta = 90^\circ$	$\delta = 135^\circ$	$\delta =$	$\zeta =$
		Nr. 2 u. Nr. 3 gleichhell			Nicols gekreuzt	153°5'58'' Nr. 3 aus- gelöscht	154°54'8'' Nr. 2 aus- gelöscht
0,08	0,25	0,31	0,39	0,077	0,034	0,108	0,117
0,05	36	50	49	167	039	141	155
0,08	44	68	69	281	031	140	156
0,09	45	69	73	310	027	136	153
0,10	46	72	77	334	024	132	150
0,11	47	75	80	355	022	131	149
0,2	49	83	93	445	008	110	129
0,3	495	86	96	474	004	103	122
0,4	497	87	980	485	002	100	119
0,5	498	875	987	490	001	099	118
0,6	4988	878	991	493	0007	098	117
0,7	4990	879	994	495	0004	097	1168
0,8	4993	880	995	496	0002	097	1165
0,9	4994	881	996	497	00009	096	1163
1,0	4995	882	997	498	000002	096	1162

Einfallswinkel $i = 89^\circ 30'$. Azimut des Polarisators $\alpha = 45^\circ$.

$\sin \beta/2$	$\delta = 0^\circ$	$\delta = 45^\circ$	$\delta = 90^\circ$	$\delta = 135^\circ$	$\delta = 155^\circ 45' 19''$
		Nicols parallel		Nicols gekreuzt	Nr. 2 ausgelöscht
0,01	0,150	0,165	0,037	0,022	0,078
0,02	316	400	122	038	148
0,03	397	471	210	037	166
0,05	457	767	334	024	159
0,08	482	889	419	013	142
0,09	486	909	434	010	140
0,1	489	923	442	008	138
0,11	491	938	453	006	135
0,2	497	980	485	002	129
0,3	499	991	493	001	128
0,4	499	996	497	0005	126
0,5	500	997	498	0003	126
0,6	500	998	498	0002	126
0,7	500	998	499	0001	126
0,8	500	999	499	00004	126
0,9	500	999	499	00002	126
1,0	500	999	499	0000006	126

Um den Verlauf der Erscheinung beim Drehen des Analysators in dem Falle $i = 89^\circ 30'$ und $\alpha = 45^\circ$ anschaulich darzustellen, ist in Fig. 5 der Intensitätsabfall zwischen den Werten $\sin \beta/2 = 0$ und $\sin \beta/2 = 1$ für verschiedene Azimute δ des Analysators graphisch aufgetragen. Man erkennt so viel deutlicher als aus der Tabelle, daß eine Verdoppelung der Streifen

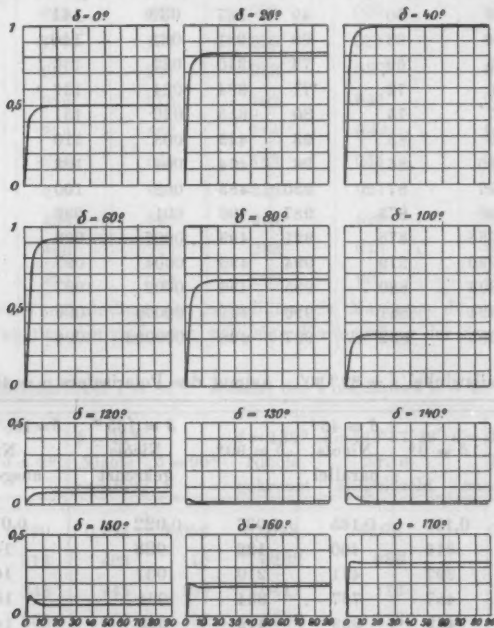


Fig. 5.

erst bei $\delta = 130^\circ$ deutlich wird und bei $\delta = 170^\circ$ kaum noch merklich ist. Zugleich sieht man, daß diese Verdoppelung am schärfsten ausgeprägt ist ungefähr bei gekreuzter Stellung des Polarisators und Analysators. Zugleich ergibt sich, daß bei keiner möglichen Stellung der Nicolschen Prismen eine Schärfe der Streifen auftritt, die über die „Airysche“ hinausgeht.

In Fig. 6 ist versucht worden, das Aussehen der Erscheinung bei einigen charakteristischen Stellungen des Analysators bildlich darzustellen.

Diese Erscheinung ist berufen, Aufschluß über die kurz vor der Totalreflexion, bei der Reflexion an isotropen und kristallinischen Medien, an Metallen etc. stattfindenden Phasen-

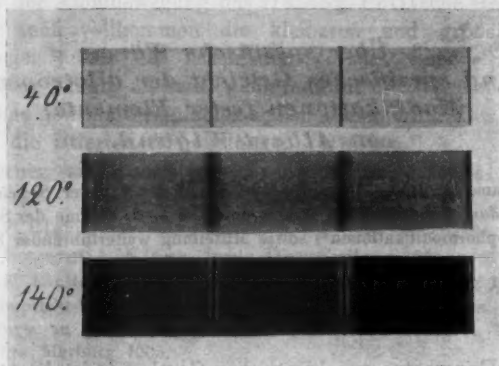


Fig. 6.

verluste zu geben. Hr. H. Schulz, welcher die ziemlich langwierigen Berechnungen obiger Beispiele ausgeführt hat, wird diese speziellen Fragen und auch die Entstehung der Ringe an planparallelen Kristallplatten behandeln.¹⁾

Breslau, Physik. Institut, 22. Oktober 1906.

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Im neuesten Heft des Philos. Magazine (Nr. 71. 12. p. 489—493. Nov. 1906) beschäftigt sich Lord Rayleigh ebenfalls mit den Ringen an einer planparallelen Kristallplatte unter Benutzung auffallenden natürlichen Lichtes.

Die historischen Bemerkungen in bezug auf die „Haidingerschen“ Ringe bringen insofern nichts wesentlich neues, als auch ich schon in meiner Dissertation (Wied. Ann. 23. p. 49—84. 1884) Haidinger als Entdecker der „Kurven gleicher Neigung“ angeführt habe. Die Frage ist vielmehr die, ob Haidinger, Mascart oder Michelson schon die von mir nach meiner Meinung zuerst aufgedeckte prinzipielle Bedeutung dieser Ringe erkannt hatten, eine Frage, die nach meinen obigen Darlegungen entschieden zu verneinen ist. Auch habe ich schon früher (Berl. Akad. Ber. p. 504—513. 1900) darauf hingewiesen, daß die Airysche Theorie der Farben dünner Blättchen nicht auf die Newtonschen Ringe „gleicher Dicke“, sondern nur auf die Haidingerschen Ringe anwendbar ist und diese nicht nur ihrem Orte und ihrer Gestalt nach, sondern auch in bezug auf ihre Intensitätsverteilung bei jedem Einfallswinkel darstellt.

(Eingegangen 24. Oktober 1906.)

**3. Über spezifische Wärme
und spezifisches Gewicht der allotropen
Modifikationen fester Elemente;
von Albert Wigand.**

[Aussug aus der Inaug.-Diss. des Verf.¹⁾ und der von der *Société Batave de Rotterdam* preisgekrönten Arbeit über die spez. Wärme der Schwefel- und Phosphormodifikationen²⁾ sowie Mitteilung weiterführender Studien.]

I. Theoretischer Teil.

Im Gegensatz zur kinetischen Gastheorie ist die *kinetische Theorie fester Körper* noch äußerst wenig ausgebildet. Während es gelungen ist, die physikalischen Eigenschaften der Gase und ihre Gesetze von *einer* Grundvoraussetzung aus in Zusammenhang zu bringen und mathematisch zu begründen, hat bis jetzt nur das *Gesetz von Dulong und Petit* Anlaß gegeben, die kinetische Theorie auf die festen Körper auszudehnen. Eine theoretische Begründung dieses Gesetzes hat zuerst Boltzmann³⁾ geliefert. Er behandelt mit Hilfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung die Zustandsverteilung für die Atombewegung in einem festen Körper, den er als *eine* vielatomige Gasmolekel betrachtet, und findet so die Gleichheit der Atomwärmen für die festen Elemente, allerdings unter den beschränkenden Voraussetzungen seiner speziellen kinetischen Theorie. Auch lassen sich die Bedingungen für die zahlreichen Abweichungen aus der Boltzmannschen Ableitung nicht erkennen.

1) Marburg 1905; F. Richards, *Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg* 6. p. 61. 1904; 7. p. 100. 1905.

2) *Abhandl. der Batav. Gesellschaft, Rotterdam* 1906 (W. J. van Hengel).

3) L. Boltzmann, *Sitzungsber. d. Wien. Akad.* 63. Abt. 2. p. 731. 1871.

Von diesen Mängeln ist die einfachere von F. Richarz¹⁾ aufgestellte Theorie frei. Mit Hilfe des *Clausius'schen Virialsatzes* begründet sie unter ganz allgemeinen Annahmen über die Art der Atombewegung das Dulong-Petitsche Gesetz und erklärt auch vollkommen die kleineren und größeren Abweichungen.²⁾ Sie hat ferner den Vorzug, einer *elementaren Darstellung*³⁾ fähig zu sein, wenn man für die Wärmebewegung der Atome gewisse vereinfachende Annahmen trifft. Des Näheren sei auf die zitierten Abhandlungen verwiesen.⁴⁾

Ferner sind noch von Staigmüller⁵⁾, Puschl⁶⁾ u. a.

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893; 67. p. 704. 1899.

2) Entgegen A. Klaus, Inaug.-Diss. Freiburg 1904. p. 87.

3) F. Richarz, Naturw. Rdsch. 9. p. 221 u. 237. 1894; 15. p. 221. 1900; Limpricht-Festschr., Greifsw. 1900; Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 6. p. 61. 1904; 7. p. 100. 1905; A. Wigand, Inaug.-Diss. Marburg 1905.

4) Es sei gestattet, hier einige Richtigstellungen und Widerlegungen von Einwänden gegen die Richarzsche Theorie anzuführen: Was H. Happel (Ann. d. Phys. 13. p. 359. 1904) an der strengen Richarzschen Theorie vermißt, ist bereits in der Originalabhandlung (Wied. Ann. 48. p. 710. Anm. 2. 1893) berücksichtigt. Es heißt dort, daß die mittlere Gleichgewichtslage eines Atoms unverändert bleibt. Happel hat dies noch mathematisch nachgewiesen. Die Annahme Happels, daß für feste Körper $C_p = C_v$ sei, ist nach Theorie und Versuchen unbegründet (vgl. p. 68). Die hier wirkenden Kräfte werden als Newtonsche Kräfte nur im allgemeinen Sinne, d. h. als Kräfte von Atom zu Atom, gedacht. Ihr Gesetz muß also nicht etwa notwendig das Newtonsche Gravitationsgesetz sein, wie J. H. van't Hoff (Vorlesungen über theor. u. phys. Chemie 1903, 3. Heft. p. 67) der Richarzschen Theorie entnommen hat, sondern die Kraft wird durch eine unbekante Funktion ausgedrückt. Es kommt ferner bei diesen Betrachtungen nur auf die Abstände der Schwerpunkte der Atome an, nicht aber auf den von dem Atom wirklich erfüllten Raum, wie J. Traube (Grundr. d. phys. Chemie 1904. p. 41) glaubt. Daß Traube die Berücksichtigung der Arbeit gegen den inneren Druck (die Kohäsionskräfte) vermißt, erscheint vollkommen unverständlich, da es sich bei der Richarzschen Theorie ja nur um C_v (die spezifische Wärme bei konstantem Volumen) handelt. Diese Ausdehnungsarbeit wird repräsentiert durch die Größe $C_p - C_v$, welche Differenz Richarz ebenfalls in den zitierten Abhandlungen ausführlich behandelt hat.

5) H. Staigmüller, Wied. Ann. 65. p. 670. 1898.

6) C. Puschl, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 112. [2a] p. 1280. 1903; Beibl. 28. p. 955. 1904.

Theorien zur Erklärung des konstanten Wertes der Atomwärme aufgestellt worden, die zum Teil komplizierter sind als die Richarzsche Theorie, ohne die angeführten Mängel der Boltzmannschen zu vermeiden.

Aus den Vorstellungen, wie sie die Richarzsche Theorie für die Natur der festen Körper ausgebildet hat, lassen sich einige *Konsequenzen* ziehen, die eine schöne experimentelle Bestätigung gefunden haben und ihrerseits wiederum zur Kräftigung der Theorie beitragen.

Daß diejenigen Elemente, die *kleines Atomvolumen* und *kleines Atomgewicht* (oder auch nur eines von beiden) haben, größere Abweichungen erwarten lassen, folgte bereits unmittelbar aus der Theorie und hat sich auch vollständig bestätigt. Dabei war stillschweigend angenommen worden, daß die Kleinheit des Atomvolumens durch gleichmäßige Annäherung aller Atome bedingt sei. Es ist aber auch möglich, daß die Annäherung einzelner Atome aneinander, daß *Komplexbildung* der Grund für kleines Atomvolumen ist. Daß solche Komplexbildung durch an und für sich schon vorhandenen kleinen Abstand aller Atome begünstigt wird, ist leicht einzusehen: Die allgemeine Annäherung der Atome kann durch Vermehrung der Kohäsionskräfte dazu führen, daß einzelne sich zusammenballen. Dafür zeugt auch die Tatsache, daß diejenigen festen Elemente, die besonders charakteristische *allotrope Modifikationen* aufweisen, auch kleines Atomvolumen haben. Man denkt sich ja, daß das Zustandekommen allotroper Modifikationen desselben Elementes auf der Bildung von Atomkomplexen beruht. Wegen der dadurch verursachten größeren Unfreiheit der Bewegung zählen nicht mehr alle Atome als frei beweglich in der kinetischen Theorie mit; die Wärmekapazität ist infolgedessen kleiner. Es ergibt sich also daraus die Folgerung, daß gerade bei den Elementen, die kleines Atomvolumen haben *und in verschiedenen Modifikationen vorkommen*, bedeutendere Abweichungen vom Gesetze von Dulong und Petit zu erwarten sind. Daß trifft im großen und ganzen zu, und es sind gerade die Elemente stark metalloidschen Charakters, die zugleich polymorph sind *und* die kleinsten Atomwärmen haben (*B, C*). Nimmt man doch auch an, daß die

Molekeln der Metalloide im allgemeinen nicht einatomig sind wie die der Metalle.¹⁾

Aus demselben Grunde hat auch das *Neumann-Joulesche Gesetz*, welches aussagt, daß die Molekularwärme fester Verbindungen gleich ist der Summe der Atomwärmern für die in der Molekel enthaltenen Atome, noch weniger umfangreiche Bedeutung als das Gesetz von Dulong und Petit. Nur diejenigen Verbindungen können einen annähernd richtigen Wert für die Molekularwärme ergeben, bei denen die durch die Zusammenballung der Atome zu Molekeln verursachte Unfreiheit klein ist gegenüber der noch vorhandenen Bewegungsfreiheit. In den meisten Fällen ist jedoch die experimentell gefundene Molekularwärme kleiner als die berechnete.²⁾

Betrachten wir nun die allotropen Modifikationen eines Elementes, das im allgemeinen eine Abweichung vom Dulong-Petitschen Gesetze nach unten zeigt, so werden wir auch schon ohne die Annahme der Komplexbildung zu der Folgerung kommen, daß die Abweichung um so stärker ist, je kleiner das Atomvolumen ist. Die Annahme der Zusammenballung erklärt dann noch direkt, warum die abnormen Werte der Atomwärme zu klein sind; denn die Komplexbildung hat eine Verminderung der Bewegungsfreiheit zur Folge. Besitzt nun ein Element allotrope Zustände und daher in jeder Modifikation einen anderen Grad von Bewegungsfreiheit der Atome, so ist zu erwarten, daß die Atomwärmern der Modifikationen um so kleiner werden, je kleiner die Atomvolumina sind. Nun ist:

$$\text{Atomwärme} = \text{Atomgewicht} \times \text{spez. Wärme,}$$

$$\text{Atomvolumen} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{spez. Gewicht}}$$

Da aber das Atomgewicht für alle Modifikationen eines Elementes dasselbe ist, so folgt die Regel:

Für allotrope Modifikationen desselben Elementes sind die spezifischen Wärmen um so kleiner, je größer die spezifischen Gewichte sind.

1) J. H. van't Hoff, Vorles. über theor. u. physik. Chemie 1903. 3. Heft. p. 66 u. 67.

2) Vgl. A. Winkelmann, Handb. d. Physik, 2. Aufl. 1906. 3. 1. p. 191 ff.

Es handelte sich nun darum, diese von F. Richarz abgeleitete Regel an den experimentell gefundenen Daten zu prüfen. Ich sah daher die Literatur durch und machte für die wichtigsten Elemente die ergänzenden experimentellen Bestimmungen. Wie die allgemeine Zusammenstellung in der Tab. VIII auf p. 96 zeigt, findet die Regel für Elemente durchweg ohne Ausnahme ihre Bestätigung, selbst auch für *Arsen* und *Zinn*, die nach den Angaben der bisherigen Literatur Ausnahmen machen würden. Meine Nachprüfung der spezifischen Wärme dieser Elemente in ihren bekanntesten Modifikationen ergab ein bestätigendes Resultat.

Sollte wirklich in einem Falle die Regel nicht zutreffen, so ist das nicht als prinzipieller Widerspruch gegen die aus der kinetischen Theorie gezogene Konsequenz anzusehen. Diese gilt streng nur für C_v , während experimentell C_p (bei freier Ausdehnung und konstantem Atmosphärendruck) bestimmt wird. Bei festen Körpern ist, gerade wie bei Gasen, $C_p > C_v$. Während jedoch bei den Gasen die Ausdehnungsarbeit gegen den Atmosphärendruck dieser Differenz der spezifischen Wärmen entspricht, kommt diese Arbeit bei der geringen Ausdehnung fester Körper weniger in Betracht. Hier ist vielmehr die Arbeit, die bei der thermischen Ausdehnung gegen die Kohäsionskräfte der Atome untereinander zu leisten ist, der Grund für die Differenz der beiden spezifischen Wärmen; denn durch die thermische Ausdehnung erhalten die mittleren Lagen der Atome einen größeren Abstand voneinander. In diesem Sinne ist auch die aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie abgeleitete Beziehung zwischen $(C_p - C_v)$, der thermischen Ausdehnung und der kubischen Kompressibilität zu verstehen.¹⁾ Da nun diese Kohäsionsarbeit von C_p abgezogen werden muß, wenn man C_v erhalten will, kann es sehr wohl sein, daß bei zwei allotropen Formen a und b zwar C_p für a größer als für b , jedoch C_v für a kleiner als für b wird. Für C_v würde dann die Konsequenz aus der Theorie stimmen.

van't Hoff²⁾ findet auf Grund thermodynamischer Be-

1) H. v. Helmholtz, *Vorles.* 6. p. 227.

2) J. H. van't Hoff, *Boltzmann-Festschr.* 1904. p. 233.

trachtungen den Satz, daß die in höherer Temperatur stabile Form die größere spezifische Wärme hat; dies bestätigt sich allgemein bei der Schmelzerscheinung, sowie auch bei einigen allotropen Elementen und polymorphen Verbindungen, allerdings nicht ohne Ausnahmen.

Die Regel, daß sich bei der allotropen Modifizierung eines Körpers die spezifischen Wärmen im umgekehrten Sinne ändern wie die spezifischen Gewichte, ist nicht nur für Elemente gültig; auch *polymorphe Verbindungen* folgen ihr, soweit nicht durch die Intensität der innerhalb der Moleküle wirkenden Kräfte eine Komplizierung der Verhältnisse eintritt. Im allgemeinen kann man auch bei mechanischer *Kompression* Verkleinerung der spezifischen Wärme erwarten¹⁾, da ja das spezifische Gewicht durch die Kompression vergrößert wird. Wenn man schließlich auch den *flüssigen Aggregatzustand* heranzieht und ihn als eine allotrope Modifikation betrachtet, bei der gar keine oder nur noch kleine Atomkomplexe bestehen²⁾ (bei Verbindungen Molekülkomplexe), so wird man mit Ausnahme von *Wasser* und *Wismut*, deren Aufbau auch aus anderen Gründen als komplizierter anzusehen ist, überall die Regel bestätigt finden, bei Elementen sowohl wie bei Verbindungen.³⁾ Die Wärmebewegung in einer Flüssigkeit ist etwa so zu denken, daß zunächst wie bei den festen Körpern ein Atom um eine mittlere Lage herum oszilliert, welche mittlere Lage aber im Unterschied zu den festen Körpern wandert, und zwar mit einer Geschwindigkeit, die klein ist gegen diejenige der Oszillationen.⁴⁾

1) Loth. Meyer (mod. Theor. d. Chemie, 1884. p. 85) gibt an, daß die spezifische Wärme von Metallen, die durch Hämmern verdichtet sind, kleiner ist als die des ausgeglühten Zustandes. Im Marburger Physikalischen Institute wird zurzeit untersucht, wie sich spezifische Wärme und Dichte einiger Metalle mit dem Bearbeitungszustande ändern; vgl. auch die Arbeit von V. Regnault, Ann. Chim. Phys. 9. p. 322. 1843; Pogg. Ann. 62. p. 50. 1844.

2) H. v. Helmholtz, Vorles. 6. p. 176.

3) Vgl. A. Winkelmann, Handb. d. Phys. 2. Aufl. 1906. 3. 1. p. 198.

4) F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 6. p. 67. 1904.

II. Experimenteller Teil.

a) Versuchsmethoden.

Für die experimentelle Untersuchung handelte es sich darum, die spezifische Wärme allotroper Modifikationen von festen Elementen für verschiedene Temperaturbereiche sowie ihre Dichte zu bestimmen.

Zur Messung der *spezifischen Wärmen* diente das *Eiskalorimeter* von Bunsen¹⁾, und zwar die von Schuller und Wartha²⁾ verbesserte Methode, nach der die Menge des geschmolzenen Eises durch das Gewicht des eingesogenen Quecksilbers bestimmt wird. Die bei der Berechnung zugrunde liegende Wärmeeinheit war die mittlere spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100°. Das Verhältnis dieser „mittleren Kalorie“ (\bar{c}_{0-100}) zur „15°-Kalorie“ (c_{15}) hat U. Behn³⁾ direkt bestimmt. Er findet:

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = 0,9997.$$

Die von ihm zugrunde gelegte Zahl für die dem \bar{c}_{0-100} entsprechende Quecksilbermenge $\bar{q}_{0-100} = 0,015456$ g wurde auch von mir benutzt. Sie ist der Mittelwert aus den Zahlen, die Schuller und Wartha²⁾ und Velten⁴⁾ gefunden haben. Leider wurde mir erst nach Beendigung meiner Arbeiten bekannt, daß C. Dieterici⁵⁾ diese Zahl neuerdings zu 0,015491 g gefunden hat; eine nachträgliche Umrechnung würde für meine Resultate wenig Zweck haben, da die untersuchten Verhältnisse dadurch nicht beeinflußt werden würden. Auf Grund der Arbeiten von Dieterici und Behn wird nun das Verhältnis:

$$\frac{\bar{c}_{0-100}}{c_{15}} = 1,0020.$$

Die Kalorimetrie hat so durch die genaue Definition der Wärmeeinheiten eine sichere Basis gewonnen, und es ist mit Hilfe dieser Verhältniszahl jederzeit möglich, eine verlangte Umrechnung von der einen Wärmeeinheit auf die andere vorzunehmen.

1) R. Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1. 1870.

2) A. Schuller u. V. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 359. 1877.

3) U. Behn, Ann. d. Phys. 16. p. 653. 1905.

4) A. W. Velten, Wied. Ann. 21. p. 31. 1884.

5) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 16. p. 593. 1905.

Das Eiskalorimeter, in denselben Größenverhältnissen wie das von Dieterici¹⁾, wurde nach dessen Angaben zusammengesetzt und mit allen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln versehen. Die Füllung geschah in der von Bunsen angegebenen Weise mit luftfreiem, destilliertem Wasser und Quecksilber, das nach allen Regeln der Kunst gereinigt war. Der ganze Aufbau des Apparates war ähnlich, wie die Figur bei Behn (l. c. p. 658) zeigt. Selbst wenn man Druckdifferenzen des inneren und äußeren Quecksilberniveaus sowie Verunreinigungen der Füllung der inneren Zelle nach Möglichkeit vermeidet, ist es doch nicht zu erreichen daß der „Gang“ des Kalorimeters vollständig verschwindet.²⁾ Es wurde daher als genügend angesehen, wenn die in gleichen Zeiten eingesogenen oder ausgestoßenen Quecksilbermengen nahezu konstant und im Verhältnis zu der zu messenden Wärmemenge nicht zu groß waren. Um den innersten Eismantel noch besser zu schützen und dadurch den Gang noch gleichmäßiger zu machen, wurde bei einigen Versuchen der von Dieterici beschriebene Boyssche Luftmantel³⁾ mit Erfolg angewendet. Als innere Leitflüssigkeit diente Wasser, bei Versuchen unter 20° auch Alkohol.

Zur Erzeugung des Eismantels wurde Alkohol, der in Kohlen säureäthernischung gekühlt war, in kontinuierlichem Strome durch das innere Rohr geleitet. Der so erhaltene Eismantel war gleichmäßig, allseitig geschlossen und unten birnenförmig verdickt; er genügte also den von Lindner⁴⁾ gestellten Forderungen, indem Wärmeverluste durch Strahlung und Konvektion ausgeschlossen waren. Nach Erzeugung des Eismantels wurde stets 12 Stunden lang mit dem Beginn der Versuche gewartet, sodaß man vollkommen gleichmäßige Temperatur im ganzen Kalorimeter annehmen konnte.

Wegen anderer Einzelheiten beim Arbeiten mit dem Eiskalorimeter sei auf meine Dissertation und die zahlreiche einschlägige Literatur verwiesen.

Die Substanzen waren in ein zylindrisches *Platingefäß* aus

1) C. Dieterici, Wied. Ann. 33. p. 417. 1888.

2) A. W. Velten, l. c.

3) C. Dieterici, Ann. d. Phys. 12. p. 154. 1908; C. V. Boys, Phil. Mag. (6) 24. p. 214. 1887.

4) G. Lindner, Physik. Zeitschr. 3. p. 237. 1902.

reinem Platin (von Heräus in Hanau) eingeschlossen. An einem passend gebogenen Platindraht konnte es in dem Erwärmungsapparat an einer zweckmäßigen Fallvorrichtung aufgehängt werden. Vor Einfüllung der Substanz wurde das Platingefäß ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Sein Wasserwert (Gewicht \times spezifische Wärme) wurde bei der Berechnung der spezifischen Wärme der untersuchten Substanz in Abrechnung gebracht. Bei einigen Versuchen wurde ein an einer Platindrahtschlinge aufgehängtes *Glasgefäß* benutzt.

Um dem Körper eine konstante Anfangstemperatur mitzuteilen, benutzte ich *Thermostaten* mit Dampf-, Warmwasser- und elektrischer Heizung. Für die ersten Versuchsreihen bestand das Erwärmungsgefäß aus einem doppelwandigen Blechzylinder, durch dessen Außenraum Wasserdampf oder warmes Wasser zirkulierte, so daß sich im Innenraum eine mehrere Minuten lange konstante Temperatur erzielen ließ. Der zu erwärmende Körper hing an einer Fallvorrichtung aus zwei Elfenbeinstäben, wie sie Neesen¹⁾ beschrieben hat, in der Mitte des inneren Rohres. Die Fallvorrichtung war zugleich mit dem Thermometer, das stets in leitende Berührung mit dem Körper gebracht wurde, in dem oberen Stopfen befestigt. Blechgefäß und Zuleitungsröhren wurden mit Filz, Watte und Asbest isoliert und die gesamte Vorrichtung samt Heizkessel so weit vom Kalorimeter entfernt (zum Teil unter einem Abzuge) aufgestellt, daß ein direkter Einfluß auf ein am kapillaren Saugrohr angebrachtes Thermometer nicht bemerkt werden konnte. Die Temperatur der Umgebung wurde also während eines Versuches stets nahezu konstant gehalten.

Die etwas umständliche Handhabung der Dampf- und Warmwasserheizung suchte ich bei den späteren Versuchsreihen dadurch zu vermeiden, daß ich mir einen *elektrischen Heizapparat* verfertigte, mit entsprechenden Abänderungen etwa wie der von Bontschew²⁾ und Adler.³⁾ Er hatte auch den Vorteil, für beliebige Temperaturen (auch über 100°) verwendbar zu sein und erwärmte die umgebende Luft kaum. Die

1) F. Neesen, Wied. Ann. 18. p. 370. 1883.

2) W. Bontschew, Inaug.-Dissert. Zürich 1900.

3) F. W. Adler, Inaug.-Dissert. Zürich 1902.

Temperatur des Innenraumes ließ sich beliebig lange konstant halten.

Die Fallvorrichtung bestand hier, um auch für hohe Temperaturen brauchbar zu sein, aus zwei Glasstäben, die samt dem Thermometer aus dem oberen Verschlusstopfen des Erwärmungsapparates herausragten und dort mit Griffknöpfen versehen waren. Am unteren Ende besaß der eine der beiden Glasstäbe eine eingeschmolzene Platinöse, an der ein Riegel aus Platindraht charnierartig befestigt war. Der andere Glasstab war unten ebenfalls mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen, der rechtwinkelig umgebogen und am Ende zu einem Plättchen breitgeschlagen war. An dem Riegel des einen Stabes, der auf das Plättchen des anderen zu liegen kam, hing der zu erwärmende Körper an einer Platindrahtschlinge. Will man den Körper in das alsdann senkrecht unter der unteren Öffnung des Heizapparates befindliche Kalorimeter fallen lassen, so dreht man einen der beiden Glasstäbe an dem herausragenden Knopfe; der Riegel wird so von der Platte weggeschoben, klappt herunter, und der erwärmte Körper fällt herab.

Der Stromverbrauch für die einzelnen Temperaturen des Erwärmungssofens war etwa folgender:

Temperatur	30°	55°	100°	180°	160°	200°
Stromstärke } (Ampère) }	1,2	1,8	2,8	3,4	4,0	4,8

Zunächst wurde immer mit etwas stärkerem Strome angeheizt, bis das Thermometer die gewünschte Temperatur eben überschritten hatte, dann der zu erwärmende Körper an der Fallvorrichtung aufgehängt und der Strom auf die nötige Stärke reguliert.

Zur Ausführung eines Versuches wurde der Erwärmungsapparat auf einer schlittenartigen Schiebvorrichtung über die Kalorimeteröffnung gebracht und der Körper nach Entfernung der Verschlüsse in das Kalorimeter eingeführt. Der ganze Vorgang dauerte stets nur wenige Sekunden. Wie besondere Beobachtungen lehrten, änderte sich in dieser kurzen Zeit die Temperatur im Erwärmungsgefäße nicht. Wohl aber beeinflusste in einigen Fällen das alleinige Öffnen des Kalorimeter-

verschlusses und die Annäherung des Erwärmungsapparates den Eismantel und bildete so eine Fehlerquelle. Bei Anwendung eines besseren Kalorimeterverschlusses und des elektrischen Heizofens verschwand dieser „Erwärmungsfehler“ später gänzlich, wie mehrere zu diesem Zwecke angestellte „blinde“ Versuche zeigten. Für die ersten Versuche (Arsen und amorpher Schwefel) führte ich jedoch eine besondere „Erwärmungsfehlerkorrektion“ ein. Der Erwärmungsfehler war nicht stets derselbe, sondern variierte etwas je nach der Außentemperatur und der Temperatur des Erwärmungsapparates. Er wurde daher meistens kurz vorher oder nachher besonders bestimmt.

Zur Temperaturbestimmung dienten *Quecksilberthermometer*, die durch Nullpunkt- und Siedepunktbestimmung und Kalibrierung oder durch Vergleichung mit einem Normalthermometer korrigiert waren. Die Ablesung geschah auf $\frac{1}{10}$ Grade genau, die $\frac{1}{100}$ Grade wurden geschätzt. Wenn es nötig war, wurde die Korrektion für den herausragenden Faden angebracht und die korrigierte Temperatur in allen Fällen auf das Wasserstoffthermometer reduziert.

Die *Wägungen* geschahen auf einer neuen Wage mit einem Gewichtssatz, dessen Korrekturen bekannt waren, wurden durch Multiplikation mit dem Verhältnis der Wagearme absolut berechnet und auf den leeren Raum reduziert.

Zur *Kontrolle der Methode* wurde zunächst die spezifische Wärme des *Silbers* (ausgeglühtes elektrolytisch reines Feinsilber in Drahtform von der Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M.) und des *Platins* (reines Platinblech von Heräus in Hanau) zwischen 0° und 100° bestimmt. Die Resultate dieser ersten, noch rohen Versuche waren:

Silber: $C_{0-100} = 0,0563$ (Mittel aus 3 Versuchen)

Platin: $C_{0-100} = 0,0824$ „ „ 4 „

Es ergab sich also gute Übereinstimmung mit den Werten früherer Beobachter.¹⁾

Die Bestimmung der *spezifischen Gewichte* geschah zunächst mit dem *Pyknometer* nach den Angaben in F. Kohlrauschs

1) H. Landolt, R. Börnstein u. W. Meyerhoffer, physik.-chem. Tabellen, 3. Aufl. 1905. p. 385 u. 386.

praktischer Physik. Zur Entfernung der anhaftenden Luft wurde das mit der Substanz und mit Wasser gefüllte Pyknometer längere Zeit unter den Rezipienten der Luftpumpe gebracht. Da es sich bei manchen Substanzen nicht genau feststellen ließ, ob sie schließlich ganz luftfrei waren, beschränkte ich mich darauf, diese Methode nur beim plastischen Schwefel, der eine glatte Oberfläche hatte, und beim roten Phosphor zu benutzen. Bei dem äußerst fein verteilten unlöslichen Schwefel und auch bei dem flockigen schwarzen Arsen gelang die Entfernung der Luft jedenfalls nicht vollständig, da unter der Luftpumpe fast die gesamte, am Boden des Pyknometers befindliche Masse in die Höhe stieg und sich nur zum Teil bei stärkerer Luftverdünnung nach Ablösung der Blasen wieder absetzte.

Für diese pulverförmigen Substanzen blieb also nur die *volumenometrische Methode* übrig, die allerdings an Präzision den anderen Methoden zur Dichtebestimmung gegenüber viel zu wünschen übrig läßt. Es stand mir ein Oberbeck'sches Volumenometer¹⁾ zur Verfügung, mit dem ich nach gründlicher Reinigung und Kalibrierung einige Vorversuche machte. Das Instrument hat jedoch folgende erhebliche Fehlerquellen: 1.) ist der Verschluß der beiden Glasgefäße nicht in allen Fällen genügend; 2.) sind infolge der allzusehr geneigten Lage der beiden Röhren Einstellungsfehler möglich, da sich das Quecksilber an der Rohrwand reibt; 3.) ist eine genaue Einstellung der Quecksilbermenisken auf eine bestimmte Marke unmöglich, was allerdings Oberbeck durch Einführung des Verhältnisses der beiden voneinander abweichenden Einstellungen umgeht. Die Verbesserung eines solchen Oberbeck'schen Volumenometers ließe sich folgendermaßen machen: 1.) zum sicheren Verschluß der beiden Gefäße presse man die Glasplatten mit Klammern oder Druckschrauben²⁾ auf den überstehenden und abgeschliffenen Rand der Gefäße; 2.) das ganze Instrument stelle man nach Art eines Luftthermometers vertikal auf, wie es Paalow³⁾ angegeben hat; 3.) die Vor-

1) A. Oberbeck, Wied. Ann. 67. p. 209. 1899.

2) Vgl. Müller-Pouillet, I. 9. Aufl. p. 508. 1886.

3) A. Paalow, Wied. Ann. 13. p. 332. 1881.

richtung zum Heben und Senken des Quecksilberreservoirs versehe man mit einer Mikrometerschraube.

Das von mir zu den Versuchen benutzte Volumenometer war auf die einfachste Art mit Hilfe einiger Stative etwa wie das von Paalzow¹⁾ aufgebaut. Es wurde im Interesse der Einfachheit nur *ein* verschließbares Gefäß verwendet. Dafür mußte dann allerdings jedesmal der Barometerstand beobachtet werden. Die Aufstellung war vertikal. Das verschließbare Gefäß war aus starkem, 4 mm dickem Messingblech gearbeitet, unten luftdicht auf die Glasröhre aufgekittet und hatte oben einen überstehenden, glattpolierten Rand. Eine matte Glasplatte konnte mit etwas Fett durch eine Klemmvorrichtung luftdicht aufgepreßt werden. Diese Klemmvorrichtung bestand aus einem breiten, starken Messingbande, das, um den Rand der Glasplatte und des Messinggefäßes herumgreifend, mittels zweier Druckschrauben fest aufgepreßt werden konnte. An der Vorrichtung zum Heben und Senken der gut kalibrischen Skalenröhre befand sich eine Mikrometerschraube, sodaß die Einstellung der Quecksilbermenisken auf die verlangte Marke mit beliebiger Genauigkeit möglich war. Für jeden Versuch wurde ein bestimmtes Zusatzvolumen gewählt, indem durch Senken des beweglichen Schenkels der Meniskus in dem festen Schenkel auf eine bestimmte Marke eingestellt wurde. Die Reduktion der Volumina auf gleiche Temperatur wurde unterlassen, da sie bei der geringen Empfindlichkeit des Instrumentes nicht von Bedeutung gewesen wäre.

Das Volumen des verschließbaren Gefäßes bis zu einer oberen Marke an der Glasröhre wurde durch Einführung von reinem, gegossenem Zink (zinkum puriss. von Kahlbaum in Berlin) vom spezifischen Gewichte 7,13 bestimmt.

Zur Kontrolle der Methode wurde das spezifische Gewicht rhombischen aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnenen Schwefels (von Kahlbaum) untersucht. Der Mittelwert aus drei Versuchen war 2,06, in guter Übereinstimmung mit Deville²⁾, der auf anderem Wege 2,063 gefunden hat.

1) A. Paalzow, l. c.

2) Deville, Compt. rend. 25. p. 897. 1848.

b) Darstellung der Modifikationen von Arsen, Schwefel, Zinn und Phosphor und Diskussion der Resultate früherer Beobachter.

1. Arsen.

Das Arsen liegt in zwei der Untersuchung leicht zugänglichen Modifikationen vor, der grauen kristallisierten und der meist als amorph angesehenen schwarzen. Die dritte Form, das gelbe Arsen¹⁾, auf spezifische Wärme zu untersuchen, ist zurzeit noch unmöglich, da es sich am Lichte und bei gewöhnlicher Temperatur sofort in die schwarze Form verwandelt. Die graue und die schwarze Form haben Bettendorf und Wüllner²⁾ auf spezifisches Gewicht und spezifische Wärme untersucht; sie fanden:

	Spez. Gewicht	Spez. Wärme (20—70°)
Krist. Arsen	5,727	0,0830 ³⁾
Amorph. Arsen	4,71	0,0758

Es hat also den Anschein, als ob hier die aus der Theorie abgeleitete Regel nicht erfüllt würde. Die spezifische Wärme des amorphen (schwarzen) Arsens ist wider Erwarten kleiner als die des kristallisierten (grauen). Ich habe daher zur Kontrolle die Versuche von Bettendorf und Wüllner wiederholt und gefunden, daß auch für Arsen die Regel zutrifft (Resultate p. 91, Tab. I und p. 95).

Das graue Arsen war durch Sublimation im Kohlensäurestrom gereinigt und wurde vor jeder Bestimmung zur Entfernung der äußerlichen Oxydationsschicht nochmals im Kohlensäurestrom erhitzt.

Das schwarze Arsen wurde zunächst genau nach den Angaben von Bettendorf und Wüllner dargestellt. In der einen Hälfte eines evakuierten, knieförmig gebogenen, schwer schmelzbaren Glasrohres wurde metallisches Arsen erhitzt und die andere Hälfte des Rohres mit Eis gekühlt. Am äußersten

1) H. Erdmann u. M. v. Unruh, Zeitschr. f. anorg. Chem. 32. p. 437. 1902; M. v. Unruh, Inaug.-Diss. Halle 1901; A. Stock u. W. Siebert, Chem. Ber. 37. p. 4572. 1904; 38. p. 966. 1905.

2) A. Bettendorf u. A. Wüllner, Pogg. Ann. 133. p. 293. 1868.

3) F. Neumann (Pogg. Ann. 126. p. 123. 1865) fand den von mir bestätigten Wert 0,0822 für metallisches Arsen.

Ende des kalten Teiles setzte sich etwas Arsentrioxyd (As_2O_3) ab. Daran schloß sich eine schwarze Kruste von amorphem Arsen (Spiegel), schließlich zunächst der Flamme an den heißesten Stellen eine Schicht glänzender grauer Kristalle. Das so erhaltene schwarze Arsen schien unter dem Mikroskop bei 30facher Vergrößerung zum Teil aus kristallinischen Aggregaten zu bestehen. Ich glaubte perlchnurartige Gebilde und Partikelchen mit regelmäßigen Kanten zu bemerken. Es wurde nicht weiter festgestellt, ob dieses Bettendorf-Wüllnersche Präparat nur aus schwarzem Arsen bestand, oder ob es auch die graue Modifikation und Arsentrioxyd enthielt. Das letztere scheint der Fall zu sein; denn ich erhielt für die spezifische Wärme dieses Präparates als Mittel aus zwei Versuchen einen Wert ($C_{0-100} = 0,0927$), der ganz erheblich höher ist als der des grauen Arsens, was eventuell durch die höhere spezifische Wärme beigemengten Arsentrioxyds zu erklären wäre. Es ist überhaupt wohl kaum möglich, auf dem Wege des Sublimierens im evakuierten Rohre ein vollkommen sauerstoffreies Präparat zu erhalten, da es selbst bei der stärksten Luftverdünnung nicht gelingen wird, den Sauerstoff vollständig aus dem Rohre zu entfernen und die Oxydation, wohl ähnlich wie beim Phosphor und anderen Substanzen, mit der Verminderung des Sauerstoffdruckes sogar schneller verläuft.¹⁾

Um reines schwarzes Arsen zu erhalten, glaubte ich das gelbe Arsen, wie es sich aus einer von Erdmann und Unruh²⁾ hergestellten Arsen-Schwefelkohlenstofflösung ausscheidet, benutzen zu können: Die Lösung wurde durch Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs konzentriert und das ausgeschiedene gelbe Arsen, das sich momentan am Lichte in schwarzes umwandelte, in einem Bade 30 Min. lang auf 160° erwärmt, um den anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu entfernen. Es gelang jedoch nicht, den Geruch nach Schwefelstoff ganz zum Verschwinden zu bringen. Die Substanz war jedenfalls durch mitgerissenes Lösungsmittel stark verunreinigt, wie auch die gelbbraune Farbe erkennen ließ. Ob diese starke Adsorption von Schwefelkohlenstoff darin ihren Grund hatte, daß der

1) A. F. Holleman, Lehrb. d. anorg. Chem. p. 188. 1900 (Leipzig, Veit & Co.).

2) H. Erdmann u. M. v. Unruh, l. c.

Schwefelkohlenstoff nicht ganz rein war, oder ob es ein Nachteil der ganzen Methode¹⁾ ist, wurde nicht weiter untersucht.

Die Methode zur Darstellung des reinen schwarzen Arsens wurde schließlich dahin abgeändert, daß der Arsendampf im Kohlensäurestrom direkt in Alkohol von -15° geleitet wurde.²⁾ Im Alkohol setzte sich eine anfangs gelbe, am Lichte sofort schwarz werdende flockige Masse ab. Kruste und Flocken wurden gesammelt, bei 100° getrocknet und vor der Untersuchung nochmals auf etwa 250° erhitzt. Da Arsenioxyd in Alkohol ein wenig löslich ist, diente der abkühlende Alkohol gleichzeitig zur Entfernung etwa doch noch vorhandenen Arsenioxyds. Das so erhaltene Präparat ist wohl als reines schwarzes Arsen anzusehen.

2. Schwefel.

Nach den neuesten Arbeiten³⁾ über die allotropen Modifikationen des festen Schwefels gibt es acht kristallisierte und zwei amorphe Formen. Von den *kristallisierten*, die u. a. genauer von R. Brauns⁴⁾ studiert worden sind, eignen sich zur Bestimmung von spezifischer Wärme und spezifischem Gewicht nur die gewöhnliche *rhombische* und die Mitscherlichsche *monokline* Form. Die beiden *amorphen* Modifikationen sind: 1.) die in Schwefelkohlenstoff *lösliche*, die bei gewöhnlicher Temperatur als unterkühlter Schmelzfluß des kristallisierten Schwefels anzusehen ist (vgl. auch p. 85); 2.) die in Schwefelkohlenstoff *unlösliche*, die sich als chemisch Isomeres etwa durch Dissoziation im Schmelzflusse bildet⁵⁾ und sich auch bei niedriger Temperatur längere Zeit hält.

1) Vgl. die entsprechende Bemerkung zum roten Phosphor auf p. 89.

2) Das Nähere vgl. in meiner Dissertation p. 87.

3) Vgl. W. Ostwald, Allg. Chem. II. 2. p. 450ff.; C. Doelter, Phys.-Chem. Mineralogie p. 31. 1905.

4) R. Brauns, Neues Jahrb. f. Mineral., 13. Beilbd. p. 39. 1898.

5) K. Schaum, Ann. d. Chem. 300. p. 208. 1898; 305. p. 18. 1899; die Arten der Isomerie, Habilitationschr. p. 52. Marburg 1897; F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chem. 18. p. 365. 1898; F. Hoffmann u. R. Rothe, Zeitschr. f. Instrumentenk. 25. p. 273. 1905; Zeitschr. f. phys. Chem. 55. p. 113. 1906; A. Smith u. W. B. Holmes, Chem. Ber. 35. p. 2992. 1902; Zeitschr. f. phys. Chem. 42. p. 469. 1903; 52. p. 602. 1905; 54. p. 257. 1906; Beibl. 29. p. 921. 1905. Zwischen den Arbeiten über den flüssigen Schwefel von Schaum, Küster u. a. einerseits und denen von Smith u. Holmes andererseits bestehen Widersprüche, die bis jetzt noch nicht aufgeklärt sind.

Für die *rhombische* Form sind bereits umfangreiche Untersuchungen der spezifischen Wärme von anderen Beobachtern unternommen worden, die auch die Temperaturabhängigkeit innerhalb des Beständigkeitsgebietes dieser Modifikation gut erkennen lassen:

Temperatur	Spez. Wärme	Beobachter
-192 bis +14	0,135	C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20. p. 423. 1906.
-188 „ +18	0,137	J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 76. p. 332. 1905.
+ 17 „ +45	0,163	H. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. 3. p. 1, 289. 1864/65.
0 „ 100	0,1712	R. Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 1. 1870.
15 „ 98	0,1762	V. Regnault, Pogg. Ann. 51. p. 225. 1840; 62. p. 50. 1844.
14 „ 99	0,1776	

Ich beschränkte mich daher zur Kontrolle dieser früher gefundenen Werte auf einige wenige Beobachtungen (Resultate vgl. p. 93, Tab. IV) an „sulfur cryst. puriss.“ (von Kahlbaum in Berlin), aus Schwefelkohlenstoff kristallisiert. Die Kristalle verbrannten auf dem Platinblech ohne Rückstand und waren, wie die betreffenden Reaktionen lehrten, frei von Arsen und Schwefelsäure.

Anders verhält es sich mit den bisher bestimmten Werten für die spezifische Wärme des *monoklinen* Schwefels:

Temp.	Spez. Wärme	Beobachter
15 bis 97	0,1844	V. Regnault, Pogg. Ann. 51. p. 225. 1840; 62. p. 50. 1844.
15 „ 98	0,20259	
	0,20245	Thoulet u. Lagarde, C. R. 94. p. 1512. 1882.

Sie stammen aus einer Zeit, in der man noch nicht wußte, daß der durch Erstarren von geschmolzenem Schwefel erhaltene monokline Schwefel beträchtliche Mengen von in CS_2 unlöslichem, amorphem Schwefel enthalten kann und zwar in einem Mengenverhältnisse, das von der Höhe und Dauer der Erhitzung des Schmelzflusses abhängt.¹⁾ Es läßt sich hinterher

1) Vgl. besonders die zitierten Arbeiten von Küster und Schaum.

nicht mehr feststellen, wieviel von diesem amorphen Schwefel in den Präparaten von Regnault und Thoulet u. Lagarde enthalten war. Es kann auch sein, daß sie zum Teil aus rhombischem Schwefel bestanden; denn die Umwandlung des monoklinen Schwefels in den rhombischen geht unter Umständen sehr rasch vor sich. Da die spezifische Wärme des in CS_2 unlöslichen amorphen Schwefels größer ist als die der kristallisierten Formen (vgl. p. 91, Tab. I; p. 93, Tab. IV u. Tab. V), so ist es möglich, daß die bisherigen Werte für die spezifische Wärme des „monoklinen“ Schwefels nicht etwa deshalb größer sind als die für rhombischen, weil die Präparate wirklich aus monoklinem Schwefel bestanden, sondern weil sie wesentliche Mengen des amorphen unlöslichen Schwefels enthielten. Da sich auch dieser mit der Zeit in den rhombischen umwandelt — besonders schnell, wenn er mit ihm in Berührung ist —, so ist die Abnahme der spezifischen Wärme der Regnaultschen Präparate mit der Zeit auch so erklärlich. Immerhin erhält man den Eindruck, als ob der von Regnault zuletzt gefundene Wert: $C_{15-27} = 0,1844$ noch am ersten den Anspruch machen könnte, wirklich für monoklinen Schwefel zu gelten.

Für den monoklinen Schwefel mußte daher eine neue Versuchsreihe aufgestellt werden, indem bei der Herstellung der Präparate die Entstehung amorphen unlöslichen Schwefels möglichst zu vermeiden war. Außerdem war auf eine etwaige Umwandlung besonderes Augenmerk zu richten.

Zunächst wurde die Darstellung monokliner Schwefelkristalle nach der Methode von Marchand und Scheerer¹⁾ versucht. Doch gelang es nicht, die so erhaltenen großen Kristalle vor alsbaldiger Umwandlung zu bewahren. Sie wurden schon nach ganz kurzer Zeit undurchsichtig und hellgelb, bestanden dann also aus rhombischem Schwefel und konnten zur Untersuchung nicht benutzt werden.

Nach mannigfaltigen Abänderungsversuchen schien mir schließlich die folgende Methode am zweckmäßigsten zu sein: In einer Glasröhre (enges Reagenzrohr) wurde sulfur cryst.

1) R. F. Marchand u. Th. Scheerer, Journ. f. pr. Chem. 24. p. 129. 1841.

puriss. (von Kahlbaum) geschmolzen, indem das Röhrchen in ein Ölbad gehängt wurde, das nur so lange auf etwas über 120° (Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels) erwärmt wurde, bis der Schwefel gerade eben vollständig geschmolzen war. Die Erwärmung durfte dabei nicht zu hoch getrieben und nicht zu lange ausgedehnt werden, weil sonst Gefahr vorhanden war, daß sich wesentliche Mengen unlöslichen amorphen Schwefels bildeten. Das Glasröhrchen mit dem Schwefel erkaltete langsam in dem mit Tüchern dicht umwickelten Bade und wurde erst nach mehreren Stunden herausgenommen. Das Präparat war stark durchscheinend, wie ein Konglomerat vollständig durchsichtiger Kristalle, dunkler gelb als rhombische Kristalle, mit einer Nuance ins grünliche. Bei ruhiger Aufbewahrung setzte die Umwandlung in rhombischen Schwefel erst nach längerer Zeit ein, und zwar begann sie von einzelnen Punkten aus, was deutlich an der helleren Färbung und Trübung der betreffenden Stellen zu erkennen war. Da der monokline Schwefel bei der Bestimmung seiner spezifischen Wärme notwendigen Temperaturveränderungen und Erschütterungen ausgesetzt war, konnte seine Beständigkeit natürlich nicht so groß sein, als wenn er bei gleichmäßiger Temperatur ruhig aufbewahrt wurde. Von den zahlreichen Bestimmungen (etwa 12) waren daher nur diejenigen brauchbar, bei denen eine genaue Prüfung vor und nach dem Versuche ergab, daß keine Umwandlung eingetreten war (Resultate vgl. p. 93, Tab. V). Bei einigen Versuchen wandelte sich der monokline Schwefel schon im Erwärmungssofen um; der gefundene Wert für die spezifische Wärme war dann annähernd gleich dem für rhombischen Schwefel. Dies trat bei Erwärmung bis auf 90° regelmäßig ein. Andere Versuche ergaben sehr hohe Werte, was darauf schließen ließ, daß die Umwandlung, die mit Wärmeentwicklung verbunden ist, zum Teil im Kalorimeter selbst stattfand. Es liegt die Vermutung nahe, daß die größere Beständigkeit monokliner Schwefelpräparate früherer Beobachter mit dem Gehalt an unlöslichem amorphen Schwefel in direktem Zusammenhange steht. Meine Präparate lösten sich, bis auf ein paar verschwindend kleine Flöckchen, vollständig in Schwefelkohlenstoff.

Da eine zuverlässige Bestimmung der spezifischen Wärme

und Dichte der beiden *amorphen* Schwefelmodifikationen meines Wissens nicht existiert¹⁾, so habe ich diese Aufgaben in Angriff genommen, noch bevor ich die kristallisierten Formen untersuchte.

Der amorphe Schwefel steht bei gewöhnlicher Temperatur in Gestalt des sogenannten *plastischen Schwefels* (der jedoch nicht als chemisches Individuum anzusehen ist, sondern beide amorphe Formen gemischt enthält) zur Verfügung. Man stellt ihn dar durch plötzliche, starke Abkühlung von über 170° erhitztem flüssigen Schwefel. Ostwald²⁾ sieht den plastischen Schwefel als eine Flüssigkeit mit sehr großer innerer Reibung an. Für amorphe feste Körper läßt sich kein bestimmter Schmelzpunkt beobachten, sondern es besteht ein stetiger Übergang von dem einen Aggregatzustand in den anderen. Bei der Erwärmung nimmt die innere Reibung beständig ab, und ebenso ändern sich alle anderen Eigenschaften stetig, bis eine Flüssigkeit mit ihren charakteristischen Eigenschaften entstanden ist.

Nun sind aber im plastischen Schwefel noch die beiden Grundformen des *löslichen* und *unlöslichen* nebeneinander vertreten, und zwar in einem Verhältnisse, das abhängig ist von der Höhe und Dauer der Erhitzung des flüssigen Schwefels und von der Art der Abkühlung. Je höher und länger man den flüssigen Schwefel erhitzt, und je plötzlicher und stärker man ihn abkühlt, desto größer wird der Gehalt des plastischen Schwefels an unlöslichem. Um möglichst immer dieselbe Zusammensetzung zu bekommen, habe ich mich bemüht, den plastischen Schwefel stets auf dieselbe Art darzustellen. Reiner Schwefel³⁾ wurde eine Stunde lang in einer Retorte mit weitem, kurzem Halse am Sieden erhalten und dann die Flamme so reguliert, daß die zähflüssige, dunkelbraune Masse in Gestalt eines dünnen Fadens von etwa 0,5 mm Durchmesser ausfloß. Zur Abkühlung diente Alkohol, der durch eine Kältemischung

1) Deville (Compt. rend. 25. p. 887. 1848) findet für das spezifische Gewicht des *weichen* Schwefels 1,92; doch fehlen genauere Angaben über die Herstellung und Beschaffenheit seiner Präparate. Er nennt nur die Farbe: gelb und rot ins violette.

2) W. Ostwald, Grundl. d. anorg. Chem. p. 264. 1900; Lehrb. d. allg. Chem. 2. 2. p. 450.

3) Sulfur depuratum (von Kahlbaum), Schwefelblumen frei von Arsen und Schwefelsäure.

auf -15° gehalten wurde. Obwohl Alkohol den Schwefel ein wenig zu lösen vermag, wurde er doch zum Abkühlen benutzt, weil sich bei Vorversuchen mit Wasser der Übelstand bemerkbar machte, daß der flüssige Schwefel nur schlecht untersank und so die Fäden des plastischen Schwefels ungleichmäßig wurden. Auch kann man mit Alkohol tiefere Temperaturen anwenden als mit Wasser. Wenn auch bei der Abkühlung im Alkohol etwas Schwefel in Lösung ging, so war das für meine Untersuchungen nicht von Bedeutung, solange nur die zu verschiedenen Zeiten dargestellten Präparate plastischen Schwefels identisch waren. Die Fäden wurden 20 Min. lang in einem Luftstrom von 30° getrocknet und dann sofort zu den Bestimmungen verwandt. Sie waren vollkommen durchsichtig, bernsteingelb und ließen sich jederzeit gut auf ihre Elastizität und Durchsichtigkeit prüfen. In dem Grade, wie die Fäden mit der Zeit undurchsichtig und spröder wurden, nahmen sie die hellgelbe Farbe des gewöhnlichen Schwefels an.

Um sicher zu sein, daß der plastische Schwefel während der Dauer der Versuche sich nicht umwandle, wurde er auf seine Beständigkeit bei verschiedenen Temperaturen genau untersucht. Je gleichmäßiger und tiefer man die Temperatur hält, desto länger bleibt der plastische Schwefel unverändert. Bewahrt man ihn bei einer gleichmäßigen Temperatur von $10-15^{\circ}$ auf, so ist er nach 24 Stunden fast unverändert, durchsichtig, elastisch, weich, bernsteingelb. Nach 48 Stunden ist er noch durchscheinend, etwas weich und heller gelb, nach 3 Tagen fast erhärtet. Der zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes verwendete plastische Schwefel war solcher, der nicht über 15° erwärmt war; er wurde sofort nach seiner Herstellung untersucht (Resultate p. 95). Bei höherer Temperatur geht die Umwandlung schneller von statten. 30 Minuten in siedendem Methylalkohol auf 66° erwärmt, zeigt sich der plastische Schwefel bereits etwas verändert. Er ist nur noch durchscheinend, nicht mehr ganz elastisch und heller gelb, nach 24 Stunden fast hart. 30 Minuten auf 50° erwärmt, ist er fast unverändert, nach 20 Stunden vollkommen durchscheinend, weich und hellbernsteingelb. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme mit dem Eiskalorimeter (Resultate p. 91, Tab. I) wurde der plastische Schwefel höchstens 30 Minuten

lang auf etwa 48° erwärmt, sodann 45 Minuten lang im Kalorimeter auf 0° abgekühlt. Er war nach den Versuchen stets noch vollkommen weich und elastisch, stark durchscheinend und hellbernsteingelb, nach 20 Stunden noch unverändert.

Zur Feststellung seines Gehaltes an unlöslichem Schwefel wurde der plastische Schwefel eine Stunde lang mit siedendem Schwefelkohlenstoff behandelt, mehrfach mit reinem Schwefelkohlenstoff (von Kahlbaum) ausgeschüttelt und in einem Luftstrom so lange auf 50° erwärmt, bis jeder Geruch verschwunden war. Der so erhaltene unlösliche Schwefel hatte noch die Gestalt der Fäden des plastischen Schwefels, war aber äußerst porös, spröde undurchsichtig und hellgelb. Er ließ sich sehr leicht pulvern und erwies sich unter dem Mikroskop als eine sehr fein verteilte Masse ohne jeden kristallinen Charakter. Die Versuche über Löslichkeit ergaben als Mittel aus vier gut übereinstimmenden Einzelwerten: 49,4 Proz. unlöslichen Schwefel im plastischen.

Kennt man so den Gehalt des plastischen Schwefels an unlöslichem, so kann man aus den experimentell bestimmten Daten für plastischen und unlöslichen Schwefel nach der Mischungsregel die Daten für den löslichen amorphen Schwefel bestimmen (p. 90 u. 95). Dazu muß man die Annahme machen, daß die im plastischen Schwefel vorhandenen beiden Modifikationen gleichmäßig gemischt sind und sich in ihren Eigenschaften nicht wesentlich beeinflussen.

Man kann sich vorstellen, daß der plastische Schwefel eine Lösung der beiden amorphen Schwefelmodifikationen in einander ist. Der Ostwaldschen Anschauung über die Kontinuität des amorphen und flüssigen Zustandes würden folgende Erwägungen entsprechen: Die lösliche amorphe Form ist wohl mit der dünnflüssigen Form des flüssigen Schwefels, wie sie bei 120° in der Schmelze überwiegt, identisch. Dafür spricht zunächst die Tatsache, daß der durch plötzliche Abkühlung solches dünnflüssigen Schwefels erhaltene amorphe Schwefel vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Ferner hat es sich gezeigt, daß die spezifischen Wärmen des löslichen amorphen und dünnflüssigen Schwefels annähernd gleich sind.¹⁾

1) Vgl. p. 90.

Die unlösliche amorphe Form wäre alsdann mit dem bei 170° in der Schmelze überwiegenden dickflüssigen Schwefel zu identifizieren. Dafür spricht wieder, daß der Gehalt des plastischen Schwefels an unlöslichem um so größer ist, je länger und höher man ihn erhitzt und je plötzlich man ihn abkühlt, d. h. je weniger Schwefel bei der Abkühlung in die dünnflüssige Form übergehen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur haben diese beiden flüssigen Schwefelmodifikationen den Charakter fester amorpher Körper. Ihre Beständigkeit ist allerdings sehr gering. Die lösliche Form wandelt sich schnell in die rhombische Form um, wird mikrokristallin und undurchsichtig. Die unlösliche Form geht ebenfalls, jedoch, besonders wenn sie frei von der löslichen ist, viel langsamer, in den rhombischen Schwefel über.¹⁾ Das beweist auch ein von mir angestellter Versuch: Nach 20 Tagen enthielt der gealterte „unlösliche“ Schwefel nur noch 89,8 Proz. wirklich unlöslichen Schwefel.

Außer diesen beiden amorphen Schwefelmodifikationen erhält man auch auf nassem Wege löslichen und unlöslichen amorphen Schwefel. Der aus Polysulfiden und Thiosulfat mit Säuren gefällte Schwefel enthält jedoch zweifellos als in den Niederschlag mitgerissene Bestandteile soviel Verunreinigungen, daß die Untersuchung solcher Präparate auf spezifische Wärme und spezifisches Gewicht nicht viel Wert haben würde, zumal es in unserem Zusammenhange auf kleine Differenzen wesentlich ankommt. Der von Engel²⁾ aus Thiosulfat, Salzsäure und Chloroform dargestellte Schwefel ist kristallisiert (spez. Gew. 2,135), ebenso der aus Wasserstoffpersulfid und Äther dargestellte (spez. Gew. 2,045), wie ihn Maquenne³⁾ beschreibt.

8. Zinn.

Nach den bisherigen Untersuchungen über die beiden bekannten Zinnmodifikationen, das *weiße* und das *graue*, ist auch bei diesem Element, gerade wie nach den alten Angaben beim Arsen, die Richarzsche Regel anscheinend nicht erfüllt. Daß die weiße Form die dichtere ist, steht durch mehrere Be-

1) W. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie II. 2. p. 457; K. Schaum, Ann. d. Chemie, 308. p. 28. 1899.

2) F. Engel, Compt. rend. 112. p. 866. 1891.

3) Maquenne, Compt. rend. 100. p. 1499. 1885.

stimmungen fest und ist auch dadurch ganz augenfällig, daß weißes Zinn bei der Umwandlung in die graue Form auf seiner ursprünglich glatten Oberfläche Hebungen entwickelt und so an Volumen zunimmt. Für die spezifische Wärme zwischen 0° und 100° fand jedoch Bunsen¹⁾:

$$\begin{aligned} C_{0-100} &= 0,0559 \dots \dots \dots \text{weiß} \\ &= 0,0545 \dots \dots \dots \text{grau} \end{aligned}$$

Der Wert für weißes Zinn ist von anderen Beobachtern und mir bestätigt worden. Für graues Zinn habe ich neue Bestimmungen gemacht und ein wesentlich anderes Resultat als Bunsen gefunden: Auch beim Zinn hat die spezifisch leichtere, graue Modifikation eine größere spezifische Wärme als die dichtere, weiße Form.

Das graue Zinn ist nur unterhalb $+20^{\circ}$ beständig und wandelt sich bei Überschreitung dieser Temperatur leicht in das weiße um. Der Bunsensche Wert für die spezifische Wärme ist daher unzuverlässig; denn bei der Erwärmung bis auf 100° ist der Umwandlungspunkt wesentlich überschritten worden. Die spezifische Wärme, die Bunsen für dieses „allotrope“ Zinn fand, kommt der für weißes Zinn auch sehr nahe.

Der umgekehrte Prozeß, die Verwandlung des weißen in das graue Zinn unterhalb 20° , geht nicht so leicht von statten und bedarf meist längerer Zeit. Das Optimum der Umwandlung ist -48° .

Der Güte von Hrn. Prof. K. Schaum verdanke ich das zu meinen Versuchen benutzte graue Zinn. Es war reines Zinn, hellgrau, glanzlos und von stänglichkörniger Beschaffenheit. Bei einer ersten Versuchsreihe beschränkte ich mich darauf, daß Präparat mehrere Tage lang auf -20° abzukühlen, und bestimmte dann seine spezifische Wärme zwischen 0° und 41° ; denn ich nahm auf Grund einiger Angaben der Literatur an, daß bei einer nicht allzu starken Überschreitung des Umwandlungspunktes die Beständigkeit der grauen Modifikation nicht sehr gefährdet sei, zumal wenn sie von Spuren weißen Zinnes frei war. Ich fand jedoch für die spezifische Wärme als Mittel aus vier Versuchen einen Wert ($C_{0-41} = 0,0528$),

1) R. Bunsen, Pogg. Ann. 141. p. 27. 1870.

der noch kleiner ist als der Bunsensche, sich ihm aber gut anreicht, wenn man die verschiedenen Temperaturbereiche beachtet; denn die spezifische Wärme wächst im allgemeinen mit steigender Temperatur. Das Ergebnis dieser ersten Versuche ist auch geradeso wie Bunsens Resultat zu bewerten.

Um ganz sicher zu sein, daß das untersuchte graue Zinn kein weißes enthalte, unterzog ich es vor einer zweiten Versuchsreihe einer längeren Vorbehandlung. Das Präparat wurde mehrere Stunden lang zuerst in einer CaCl_2 -Eismischung auf -35° , sodann in einer CO_2 -Äthermischung auf -77° abgekühlt. Nachdem es sich darauf 2 Stunden in flüssiger Luft (-188°) befunden hatte, bewahrte ich es schließlich fast 8 Monate lang im Salzwasser einer Ammoniakemaschine (-6°) auf. Nach dieser Behandlung war das Zinn schwarzgrau, matt (beim Zerreiben mit dem Messer schwarzglänzend wie Graphit) und von körniger Beschaffenheit. Zur Bestimmung seiner spezifischen Wärme erwärmte ich es nicht über den Umwandlungspunkt und fand den auf p. 94, Tab. VI mitgeteilten Wert, der sich der Richarzschen Regel fügt.

Zur Kontrolle wurde noch die spezifische Wärme des durch Umschmelzen aus dem grauen Zinn entstandenen *weißen* Zinnes bestimmt und in Übereinstimmung mit früheren Beobachtern befunden (p. 94, Tab. VI).

4. Phosphor.

Die wichtigsten *Phosphormodifikationen*, der *gelbe* (auch *weiße* genannt) und der *rote*, sind nach den Anschauungen von Schaum¹⁾ u. a. als chemisch isomer anzusehen; der rote Phosphor ist ein Polymerisationsprodukt des gelben, wie Schenck²⁾ nachgewiesen hat. Der rote Phosphor des Handels ist nach Schenck und Buck³⁾ ein Gemenge von amorphem roten und kristallinischem roten Phosphor. Für die spezifische Wärme des gelben und des roten Handelsphosphors fand ich in der Literatur die folgenden Daten:

1) K. Schaum, Die Arten der Isomerie, Habil.-Schr. Marburg 1897. p. 54; Lieb. Ann. 300. p. 221. 1898.

2) R. Schenck, Ber. d. d. chem. Ges. 35. p. 851. 1902; 36. p. 979. 4202. 1903.

3) E. Buck, Inaug.-Diss. Marburg 1904. p. 49.

Modifikation	Temperatur	Spez. Wärme	Beobachter
gelb, fest	-78 bis +10	0,16994	V. Regnault, Pogg. Ann. 77. p. 99. 1849.
	-21 „ + 7	0,1788	C. C. Person, Pogg. Ann. 74. p. 509. 1849.
	+10 „ 30	0,1887	V. Regnault, l. c.
	13 „ 36	0,202	{ H. Kopp, Lieb. Ann., Suppl. 3. p. 1, 289. 1864/65.
	26 „ 50	0,200	E. Desains, Pogg. Ann. 70. p. 315. 1847.
„ flüssig	44 „ 51	0,2045	C. C. Person, l. c.
rot	15 „ 98	0,16981	V. Regnault, Pogg. Ann. 89. p. 495. 1853.

Für den gelben Phosphor ist auch die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme gut erkennbar. Für den roten schienen jedoch einige neue Bestimmungen wünschenswert (Resultate p. 94, Tab. VII). Um das Präparat (feinpulveriger roter Phosphor von Kahlbaum in Berlin) genau zu charakterisieren, mußte auch sein spezifisches Gewicht neu bestimmt werden, da die Eigenschaften des roten Handelsphosphors mit der Temperatur, bei der er dargestellt worden ist, variieren.¹⁾ Reinen amorphen roten und reinen kristallinischen roten Phosphor zu untersuchen, mußte ich mir versagen, da die Trennung des Handelsphosphors in seine Bestandteile nicht gelingt und der von Schenck und Buck dargestellte hellrote Phosphor, ähnlich wie das aus Schwefelkohlenstofflösung abgeschiedene gelbe Arsen, soviel vom Lösungsmittel (Bromphosphor) fest adsorbiert enthält, daß diese Verunreinigung die spezifische Wärme in nicht absehbarem Maße beeinflussen würde.

e) Resultate.

1. Spezifische Wärmen.

Im folgenden sind die Resultate zusammengestellt, die ich bei den Versuchen mit dem *Eiskalorimeter* erhielt.

Die zu untersuchende Substanz war eingeschlossen in ein zylindrisches Gefäß aus *Platin* (bei einigen Versuchen aus *Glas*), das an einer Platindrahtschlinge aufgehängt werden konnte. Bei den Versuchen mit Arsen und amorphem Schwefel (Tab. I)

1) Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. 52. p. 153. 1874.

nahm ich als spezifische Wärme des Platins den durch Versuche von mir gefundenen Wert $C_{0-100} = 0,0824$, (vgl. p. 74).

In den folgenden Tab. I—VII bedeutet:

- T = die Anfangstemperatur des untersuchten Körpers,
 m = sein Gewicht in Gramm,
 m_{Pt} = das Gewicht des als Hilfskörper verwendeten Platins,
 m_{Glas} = das Gewicht des als Hilfskörper verwendeten Glases,
 G = die eingesogene Quecksilbermenge in Gramm,
 $G_{\text{corr.}}$ = die mittlere Gangkorrektur,
 $E_{\text{corr.}}$ = die Erwärmungsfehlerkorrektur,
 \bar{C} = die mittlere spezifische Wärme zwischen der Anfangstemperatur T und 0° .

Die Einzelwerte der Tab. I zeigen zum Teil starke Abweichungen untereinander, was sich wohl dadurch erklären läßt, daß die Zusammensetzung der Präparate trotz aller Sorgfalt bei der Darstellung immerhin noch etwas schwankend war. Die Übereinstimmung der späteren Resultate untereinander ist besser.

Um die spezifische Wärme des *löslichen amorphen Schwefels* aus den Resultaten der Tab. I zu erhalten, verfährt man folgendermaßen. Ist:

$$C_{\text{pt}} = 0,2196 \text{ die spez. Wärme des plast. S,}$$

$$C_u = 0,1902 \text{ „ „ „ „ unlösl. S}$$

und der Gehalt des plastischen Schwefels an unlöslichem 49,4 Proz., so findet man die spezifische Wärme \bar{C} des löslichen Schwefels aus der Gleichung:

$$100 \cdot \bar{C}_{\text{pt}} = 49,4 \cdot C_u + 50,6 \cdot C$$

zu: $\bar{C}_{0-50} = 0,2483$.

Dieser Wert kommt der spezifischen Wärme des leichtflüssigen Schwefels nahe, wie sie von Classen¹⁾ bestimmt worden ist ($C_{110-136} = 0,234$ bis $0,241$).

Für die weiteren Versuche kam es mir auch auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme an. Ich untersuchte daher das als Hilfskörper benutzte *Platin* und *Glas* genauer auf seine spezifische Wärme innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturintervalle. Für monoklinen Schwefel wurde eine andere Glassorte (Tab. IIIa) verwendet als für Zinn (Tab. IIIb).

1) J. Classen, Jahrb. d. Hamb. wiss. Anst. 6. p. 115. 1888.

Tabelle I.
Arsen und amorpher Schwefel (Hilfskörper Platin).

Substanz	Nr.	T	m	mPt	G	G _{corr.}	E _{corr.}	C
Arsen, grau	1	99,40	5,2552	4,8316	0,8754	+0,0004	-0,0062	0,08100
	2	98,59	3,9578	4,8307	0,7200	-0,0080	-0,0061	0,08161
	3	98,14	4,6054	4,8307	0,7867	+0,0053	0	0,08141
	4	99,30	3,2620	4,8307	0,6297	+0,0205	-0,0070	0,08547
	5	98,22	5,1981	4,8307	0,8581	+0,0107	-0,0052	0,08184
	Mittel:	T = 98,93						Mittel: C ₀₋₁₀₀ = 0,0822
" schwarz	1	99,80	2,1071	4,8307	0,5208	-0,0193	-0,0011	0,08923
	2	99,08	4,5488	4,8307	0,8154	+0,0162	-0,0070	0,08762
	3	99,22	3,6111	4,8307	0,6849	-0,0026	-0,0052	0,08844
	4	99,88	4,1989	4,8307	0,7712	+0,0103	-0,0115	0,08589
	5	98,80	4,1173	4,8307	0,7509	+0,0156	-0,0115	0,08478
	Mittel:	T = 99,56						Mittel: C ₀₋₁₀₀ = 0,0861
Schwefel, plastisch	1	43,08	4,2284	4,8316	0,6981	+0,0086	0	0,21784
	2	47,57	4,3055	4,8316	0,7821	+0,0117	0	0,21819
	3	44,24	3,9971	4,8316	0,6880	+0,0458	0	0,21509
	4	48,82	3,7710	4,8313	0,6710	-0,0057	-0,0040	0,22445
	5	47,81	4,6092	4,8313	0,8655	+0,0010	-0,0042	0,22267
	Mittel:	T = 45,20						Mittel: C ₀₋₁₆ = 0,2196
" amorph un- löslich	1	54,49	2,2309	4,8316	0,4808	+0,0156	-0,0162	0,19271
	2	50,48	2,8074	4,8316	0,5400	+0,0090	-0,0255	0,18904
	3	53,33	2,5752	4,8316	0,4289	+0,1081	-0,0162	0,18853
	4	55,62	2,1703	4,8316	0,4321	+0,0495	-0,0162	0,18481
	5	53,37	2,3072	4,8316	0,4468	+0,0420	0	0,19603
	Mittel:	T = 53,46						Mittel: C ₀₋₅₃ = 0,1902

Tabelle II.
Platin.

Nr.	T	m	G	$G_{\text{corr.}}$	\bar{C}
1	32,41	9,4757	0,1443	+0,0075	0,03198
2	32,09	9,4757	0,1468	-0,0022	0,03077
3	30,69	9,4757	0,1512	-0,0092	0,03159
Mittel: $T = 31,73$			Mittel: $\bar{C}_{0-32} = 0,03145$		
4	53,86	9,4757	0,2465	+0,0032	0,03166
5	54,18	9,4757	0,2460	+0,0068	0,03186
6	54,71	9,4757	0,2513	+0,0045	0,03192
Mittel: $T = 54,25$			Mittel: $\bar{C}_{0-54} = 0,03181$		
7	94,74	9,4757	0,4363	+0,0069	0,03195
8	97,45	9,4757	0,4511	+0,0077	0,03214
9	99,88	9,4757	0,4647	+0,0037	0,03202
Mittel: $T = 97,36$			Mittel: $\bar{C}_{0-97} = 0,03204$		
10	134,54	7,7852	0,5148	+0,0054	0,03213
11	133,08	7,7852	0,5135	+0,0018	0,03218
12	132,68	7,7852	0,5166	-0,0031	0,03216
Mittel: $T = 133,43$			Mittel: $\bar{C}_{0-133} = 0,03216$		
13	162,28	7,7852	0,6268	+0,0035	0,03228
14	161,00	7,7852	0,6273	-0,0048	0,03213
15	163,47	7,7852	0,6309	+0,0038	0,03227
Mittel: $T = 162,25$			Mittel: $\bar{C}_{0-162} = 0,03223$		
			$\bar{C}_{0-199} = 0,03230$ (extrapoliert)		

Tabelle III.
Glas (Hilfskörper Platin).

Glas- sorte	Nr.	T	m	m_{Pt}	G	$G_{\text{corr.}}$	\bar{C}
a	1	31,74	7,4922	0,4225	0,6790	-0,0037	$\bar{C}_{0-32} = 0,1819$
	2	52,99	6,2685	0,2352	0,9714	-0,0008	$\bar{C}_{0-53} = 0,1878$
	3	93,80	6,2685	0,2352	1,7600	+0,0340	$\bar{C}_{0-94} = 0,1966$
b	1	18,25	10,5009	0,2247	0,5568	-0,0074	0,1846
	2	18,24	10,5009	0,2247	0,5438	-0,0011	0,1827
	3	18,05	10,8329	0,2247	0,5415	+0,0143	0,1833
Mittel: $T = 18,18$			Mittel: $\bar{C}_{0-18} = 0,1836$				

Tabelle IV.

Rhombischer Schwefel (Hilfskörper Platin).

Nr.	T	m	m_{Pt}	G	$G_{corr.}$	C
1	32,04	4,4878	9,4757	0,5296	+0,0002	$C_{0-32} = 0,1719$
2	54,20	3,7757	9,4757	0,7920	+0,0070	$C_{0-54} = 0,1728$
3	94,77	3,8017	9,4757	1,4128	+0,0071	$C_{0-95} = 0,1751$

Die geringen Abweichungen dieser Werte für rhombischen Schwefel von den früher durch andere Beobachter bestimmten (vgl. p. 80) haben zunächst ihren Grund in der Verschiedenheit der Temperaturgebiete. Aber auch die Beschaffenheit der untersuchten Substanzen war verschieden. Kopp hat natürlichen Schwefel untersucht, der beim Verbrennen stets Asche hinterläßt. Bunsens „rhombischer“ Schwefel war alter Stangenschwefel. Regnault hat, wie ich, Schwefelkristalle untersucht, die aus Schwefelkohlenstofflösung gewonnen waren; seine Werte kommen den meinigen auch am nächsten. Daß auch die Verschiedenheit der Methoden ihren Einfluß äußern kann, liegt auf der Hand.

Tabelle V.

Monokliner Schwefel (Hilfskörper Glas a und Platin).

Nr.	T	m	m_{Glas}	m_{Pt}	G	$G_{corr.}$	C
1	33,08	3,7214	7,4925	0,4222	1,0319	+0,0047	0,1755
2	32,54	4,1624	6,6509	0,4222	0,9869	+0,0026	0,1792

Mittel:

$T = 32,81$

Mittel:

$C_{0-33} = 0,1774$

3	51,65	3,0786	5,8698	0,1809	1,3180	+0,0120	$C_{0-51} = 0,1809$
---	-------	--------	--------	--------	--------	---------	---------------------

Die Abweichungen von den Werten der anderen Beobachter (vgl. p. 80) sind aus den auf p. 80 u. 81 dargestellten Gründen nicht zu verwundern und fallen bei der Beurteilung nicht sehr ins Gewicht.

Tabelle VI.

Zinn (Hilfskörper Glas b und Platin).

Substanz	Nr.	T	m	m _{Glas}	m _{Pt}	G	G _{corr.}	\bar{C}
Zinn, grau	1	17,58	18,2769	11,1884	0,2247	0,8819	+0,0228	0,05938
	2	18,46	17,0430	11,1884	0,2247	0,8835	+0,0389	0,05852
Mittel:		T = 18,02						Mittel: $\bar{C}_{0-18} = 0,05895$
weiß	1	20,80	10,4388	7,3427	0,2194	0,6197	-0,0023	$\bar{C}_{0-21} = 0,05417$

Tabelle VII.

Roter Phosphor (Hilfskörper Platin).

Nr.	T	m	m _{Pt}	G	G _{corr.}	\bar{C}
1	51,48	4,2812	9,4757	0,8765	-0,0135	$\bar{C}_{0-51} = 0,1829$
2	97,65	3,7228	9,4757	1,5567	-0,0129	$\bar{C}_{0-98} = 0,1982$
3	133,58	3,9740	7,7852	2,2758	+0,0024	0,2146
4	133,58	3,5714	7,7852	2,0599	+0,0240	0,2125
5	134,28	4,5363	7,7852	2,5046	-0,0155	0,2092
Mittel:		T = 133,81				Mittel: $\bar{C}_{0-134} = 0,2121$
6	165,31	3,2127	7,7852	2,3850	-0,0028	0,2121
7	162,92	3,6806	7,7852	2,5280	+0,0416	0,2091
8	163,89	3,8039	7,7852	2,7958	-0,0094	0,2232
Mittel:		T = 164,04				Mittel: $\bar{C}_{0-164} = 0,2148$
9	201,14	3,4962	7,7852	3,1912	-0,0268	0,2192
10	195,65	3,9111	7,7852	3,3795	-0,0164	0,2201
11	200,95	4,0556	7,7852	3,4298	-0,0186	0,2098
Mittel:		T = 199,25				Mittel: $\bar{C}_{0-199} = 0,2162$

Die Differenz zwischen dem Regnaultschen Werte ($\bar{C}_{15-98} = 0,1698$) und meinen Resultaten erklärt sich wohl durch die verschiedene Beschaffenheit der untersuchten Substanz. Regnault hat eine feste glasige Masse (von Schrötter) untersucht. Vgl. auch die Bemerkungen auf p. 89.

2. Spezifische Gewichte.

Für einige der auf ihre spezifische Wärme von mir untersuchten Modifikationen machte ich auch Neubestimmungen ihres spezifischen Gewichtes, und zwar für graues und schwarzes Arsen sowie unlöslichen amorphen Schwefel mit dem *Volumenometer*, für plastischen Schwefel und roten Phosphor mit dem *Pyknometer*. Von der Mitteilung der Einzelwerte sehe ich zur Vereinfachung ab und lasse hier die Mittelwerte folgen:

<i>Arsen, grau</i>	5,87	(Mittel aus 4 Versuchen)
„ <i>schwarz</i>	4,78	(„ „ 4 „)
<i>Schwefel, plastisch</i>	1,878	(„ „ 6 „)
„ <i>unlöslich amorph</i>	1,892	(„ „ 6 „)
<i>Phosphor, rot</i>	2,296	(1 Versuch).

Das spezifische Gewicht des *löslichen amorphen Schwefels* wird analog wie seine spezifische Wärme (p. 90) nach der Mischungsregel berechnet. Man findet, bei Annahme von 49,4 Proz. unlöslichem Schwefel im plastischen,

1,864

als die Dichte des löslichen amorphen Schwefels.

Da sich das spezifische Gewicht seiner Definition nach auf die Volumeneinheit bezieht, müßte man hier eigentlich Volumenprocente nehmen. Wie die Berechnung nach der für Gewichtprocente gültigen komplizierteren Formel¹⁾ ergibt, kommt jedoch bei der Genauigkeit dieses Falles dasselbe Resultat heraus.

3. Allgemeine Zusammenstellung.

Es möge nun eine allgemeine Zusammenstellung der vorliegenden Daten folgen zur Bestätigung der *Regel, daß bei festen Elementen die Modifikation mit dem größeren spezifischen Gewichte die kleinere spezifische Wärme hat*. Die zu den spezifischen Wärmen gehörigen Temperaturen sind mit angegeben, da sich für einige dieser Elemente mit kleiner Atomwärme die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur stark bemerkbar macht. Zur genauen Vergleichung der Modifikationen eines

1) F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 6. p. 57. Formel (2) 1904; Bericht der Julisitzung 1906; Ann. d. Phys. 19. p. 639. 1906.

Elementes müßte man die spezifischen Wärmen eigentlich auf die gleichen Temperaturen berechnen. Abgesehen davon, daß dies nur in wenigen Fällen möglich ist, sind in der Tab. VIII die Verschiedenheiten der Temperaturen auch so regellos verteilt, daß sie keinen systematischen Einfluß auf die Werte der spezifischen Wärmen äußern können. Nach Möglichkeit sind gleiche Temperaturbereiche für jedes Element ausgewählt.

Tabelle VIII.

Substanz	Modifikation	Spez. Gewicht	Spez. Wärme	Temperatur (zur spez. W.)
Kohlenstoff	Diamant	3,518	0,1128	10,7
	Graphit	2,25	0,1604	10,8
	amorph (Gaskohle)	1,885	0,2040	24—68
Bor	kristall.	2,535	0,2518	0—100
	amorph	2,45	0,3066	0—100
Silicium	kristall.	2,49	0,165	21
	amorph	2,35	0,214	21
Phosphor	rot	2,296	0,1829	0—51
	gelb	1,828	0,202	13—36
Schwefel	rhombisch	2,06	0,1728	0—54
	monoklin	1,96	0,1809	0—52
	amorph, unlös.	1,89	0,1902	0—53
	amorph, lös.	1,86	0,2483	0—50
Arsen	grau	5,87	0,0822	0—100
	schwarz	4,78	0,0861	0—100
Selen	kristall.	4,8	0,0840	22—62
	amorph	4,3	0,1125	21—57
Tellur	kristall.	6,3	0,0483	15—100
	amorph	6,0	0,0525	15—100
Zinn	weiß	7,30	0,0542	0—21
	grau	5,85	0,0589	0—18

Die Angaben der Tab. VIII sind den physikalisch-chemischen Tabellen von H. Landolt, R. Börnstein und W. Meyerhoffer, 3. Aufl. 1905, dem Handbuch der anorg.

Chemie von O. Dammer, 1894—1903, sowie meinen eigenen Untersuchungen entnommen.

Als amorphe Modifikation des *Kohlenstoffs* ist nur Gaskohle zitiert, weil Holzkohle, wie schon ihr schwankendes spezifisches Gewicht (1,45 bis 1,7) zeigt, nicht in dem Grade wie Gaskohle als reiner amorpher Kohlenstoff anzusehen ist.

Bei *Silicium* ist es unterlassen worden, die „graphitische“ Modifikation anzuführen, deren Daten für spezifische Wärme und spezifisches Gewicht sich der Regel nicht fügen würden. Nach Miller¹⁾ ist nämlich das graphitische Silicium seiner Kristallform nach von dem oktaëdrischen nicht verschieden. Man hat also nicht etwa eine neue Modifikation vor sich, wie etwa beim graphitischen Kohlenstoff, dessen Nichtidentität mit dem Diamant feststeht. Daß Kopp²⁾ und Winkler³⁾ für die spezifische Wärme und das spezifische Gewicht des graphitischen Siliciums andere Werte als für das kristallisierte finden (spez. Wärme: 0,181; spez. Gewicht: 2,004), ist wohl auf Nebenumstände, wie etwa Verunreinigung der Präparate, zurückzuführen. Winkler findet auch für das kristallisierte Silicium den im Vergleich mit dem Wöhlerschen (2,49) zu kleinen Wert 2,195 für das spezifische Gewicht. Das von E. Merck in Darmstadt gelieferte „Silicium metallicum amorph“ ist von grauer Farbe und mikrokristallin, also ebenfalls mit dem kristallisierten identisch. Das beweist auch eine von mir ausgeführte Bestimmung seiner spezifischen Wärme. Ich fand:

$$C_{0-99} = 0,171,$$

also, da die spezifische Wärme des Siliciums stark von der Temperatur abhängt, gute Übereinstimmung mit den Werten von Kopp²⁾ ($C_{21} = 0,165$) und H. F. Weber⁴⁾ ($C_{0-101} = 0,1795$).

Amorphes *Wismut* und *Antimon* sind als selbständige Modifikation nicht anerkannt. Hérard⁵⁾ findet zwar für die spezifischen Gewichte Werte, die kleiner sind als die der kristallisierten Modifikationen. Jedoch vermutet er selbst, daß

1) W. H. Miller, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie p. 191. 1866.

2) H. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. 3. p 1, 289. 1864/65.

3) C. A. Winkler, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1864.

4) H. F. Weber, Pogg. Ann. 154. p. 367, 553. 1875.

5) Hérard, Compt. rend. 107. p. 420. 1888.

das abweichende Verhalten seiner Präparate von ihrem Gehalt an Oxyd herrührt. Die neue gelbe Modifikation des Antimons¹⁾ ist vorläufig ebensowenig wie das gelbe Arsen geeignet, auf spezifische Wärme untersucht zu werden.

Das Gesamtergebnis ist also, daß sich die Richarz'sche Regel für allotrope Modifikationen bei allen festen Elementen bestätigt; da Kohlenstoff doppelt und Schwefel dreifach zählt, haben wir zwölf Bestätigungen der Regel.

Hrn. Prof. F. Richarz verdanke ich wertvolle Anregungen und Unterstützungen bei diesen Untersuchungen.

Marburg i. H., Physik. Inst.; Oktober 1906.

1) A. Stock, O. Guttman, W. Siebert, Chem. Ber. 37. p. 893. 1904; 38. p. 3337. 1905.

(Eingegangen 25. Oktober 1906.)

4. *Über Temperaturabhängigkeit
der spezifischen Wärme fester Elemente;
von Albert Wigand.*

[Aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers¹⁾, mit erweiternden Zusätzen.]

(Hierzu Taf. I.)

In einer früheren Abhandlung²⁾ wurde gezeigt, wie sich aus der *Richarzschen Theorie des Gesetzes von Dulong und Petit* Folgerungen für die allotropen Modifikationen fester Elemente ergeben, die ihre spezifischen Wärmen und Dichten in einen interessanten, experimentell durchweg bestätigten Zusammenhang bringen. Des weiteren werfen die Richarzschen Vorstellungen über die kinetischen Vorgänge in festen Körpern neues Licht auf die Frage der *Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme*.

Durch die *thermische Ausdehnung* der Körper wird der mittlere Atomabstand verändert. Ist nun für ein Element bereits bei gewöhnlicher Temperatur der Atomabstand so groß, daß ihm gegenüber die Schwingungen des Atoms um seine Gleichgewichtslage klein sind, so wird das betreffende Element das *Dulong-Petitsche Gesetz* befolgen, seine Atomwärme und damit seine *spezifische Wärme* wird keine wesentliche *Abhängigkeit von der Temperatur* aufweisen. Je kleiner aber der Atomabstand ist, um so mehr wird sich die *Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur* bemerkbar machen, und zwar, wenn die Abweichungen vom normalen Werte der Atomwärme nach unten hin geschehen, in der Weise, daß im allgemeinen bei höherer Temperatur infolge des vergrößerten Atomabstands die spezifische Wärme größer wird, bei tiefen Temperaturen dagegen abnimmt. Die Gültigkeit des *Dulong-Petitschen Gesetzes* ist also bei hohen Temperaturen umfassender als bei tiefen.

1) Marburg 1905; F. Richarz, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg, 6. p. 61. 1904; 7. p. 100. 1905.

2) A. Wigand, Ann. d. Phys 22. p. 64. 1907.

Betrachtet man die experimentell gefundenen Werte für die spezifische Wärme fester Elemente als Funktion der Temperatur, so ergibt sich eine Fülle von interessanten Zusammenhängen, die eine kritische Prüfung und vollständige Zusammenstellung des gesamten Materials rechtfertigen.

Die ersten Untersuchungen auf diesem Gebiete wurden schon von Dulong und Petit¹⁾ gemacht. Regnault, H. F. Weber und U. Behn²⁾ haben die grundlegenden Arbeiten geliefert, F. Richarz³⁾ die exakte theoretische Erklärung. Inzwischen ist die hier in Betracht kommende Literatur so angewachsen, daß sie sich nur schwer übersehen läßt. Bei Gelegenheit meiner eigenen Versuche⁴⁾ habe ich alles, was mir zugänglich war, durchgesehen, kritisch verglichen und im folgenden zusammengestellt, wobei ich jedoch immerhin selektiv verfahren mußte, um die Resultate in einer übersichtlichen graphischen Darstellung zusammenfassen zu können. Es sind also hier und da einzelne Daten weggelassen, wenn sie sich mit den Resultaten anderer Beobachter nicht vertrugen und an sich geringeren Wert zu haben schienen. Auch da, wo sich kompliziertere Anomalien zeigten, deren Bestätigung noch nicht von anderer Seite erbracht worden ist, wurde durch Auslassung vereinfacht. So ist z. B. von den Fällen einer negativen Änderung der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur nur das Germanium aufgenommen worden. Im ganzen genommen sind diese Auslassungen jedoch nur wenige im Vergleich mit der großen Menge der in der Tafel zusammengestellten Daten. Von den Modifikationen der Elemente, die Allotropie aufweisen, ist (mit Ausnahme von Diamant und Graphit beim Kohlenstoff) nur die bekannteste eingezeichnet. Abgesehen von der H. F. Weberschen Arbeit gibt es erst sehr wenig zuverlässiges Material über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme solcher Elemente. Für Schwefel und Phosphor habe ich neue Bestimmungen gemacht, deren Resultate in der früheren Abhandlung⁴⁾ mitgeteilt und zum Teil auch in das Kurvensystem eingetragen sind.

1) Dulong u. Petit, Ann. chim phys. (2) 7. p. 142. 1817.

2) Zitate auf p. 102.

3) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 713. III. 1893.

4) A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 64. 1907.

In der Kurventafel sind die Resultate der folgenden Beobachter derart graphisch dargestellt, daß in der Weise von U. Behn die Temperatur als Ordinate und die spezifische Wärme als Abszisse abgetragen ist.

Element	Beobachter
Wismut	Giebe, Person, Stücker
Blei	Bède, Behn, Dewar, Gaede, Le Verrier, Schmitz, Spring, Stücker
Thallium	Schmitz
Platin	Behn, Byström, Gaede, Tilden, Violle, Wigand
Iridium	Behn, Violle
Wolfram	Defacqz u. Guichard
Tellur	Dewar, Fabre, Kopp
Antimon	Bède, Behn, Naccari
Zinn	Bède, Behn, Schmitz, Spring
Cadmium	Behn, Gaede, Naccari
Silber	Behn, Byström, Naccari, Schmitz, Tilden
Palladium	Behn, Violle
Molybdän	Defacqz u. Guichard
Germanium	Nilson u. Pettersson
Zink	Bède, Behn, Naccari, Schmitz
Kupfer	Bède, Behn, Gaede, Naccari, Schmitz, Trowbridge
Cobalt	Schmitz, Tilden
Nickel	Behn, Pionchon, Schmitz, Tilden
Eisen	Bède, Behn, Byström, Gaede, Harker, Schmitz, Stücker, Trowbridge
Mangan	Lämmel
Chrom	Adler
Titan	Nilson u. Pettersson
Kalium	Bernini, Regnault, Schütz
Schwefel, rhomb.	Dewar, Forch u. Nordmeyer, Regnault, Wigand
Phosphor, gelb.	Desains, Kopp, Person, Regnault
Silicium, krist.	Forch u. Nordmeyer, H. F. Weber
Aluminium	Bontschew
Magnesium	Behn, Stücker
Natrium	Bernini, Regnault, Schütz
Kohlenstoff, Graphit	Behn, Dewar, H. F. Weber
Diamant	Dewar, H. F. Weber
Bor, krist.	H. F. Weber
Lithium	Lämmel

- F. W. Adler, Inaug.-Diss., Zürich 1902. Beibl. 27. p. 330. 1903.
 E. Bède, Fortschr. d. Physik 11. p. 379, 1855.
 U. Behn, Wied. Ann. 66. p. 237. 1898; Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.
 A. Bernini, Beibl. 30. p. 151. 1906; Physik. Zeitschr. 7. p. 168.
 1906.
 W. Bontschew, Inaug.-Diss. Zürich 1900; Beibl. 25. p. 178. 1901.
 O. Byström, Fortschr. d. Physik. 16. p. 369. 1860.
 E. Defacqz u. M. Guichard, Ann. chim. phys. (7.) 24. p. 139.
 1901.
 E. Desains, Pogg. Ann. 70. p. 315. 1847.
 J. Dewar, Proc. of the Roy. Soc. 76. p. 328. 1905.
 C. Fabre, Compt. rend. 105. p. 1249. 1887.
 C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20. p. 423. 1906.
 W. Gaede, Preisachr. und Inaug.-Diss., Freiburg 1902; Physik.
 Zeitschr. 4. p. 105. 1902.
 E. Giebe, Verb. d. deutsch. physik. Ges. 5. p. 60. 1903.
 J. A. Harker, Phil. Mag. (6) 10. p. 430. 1905.
 H. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. III. p. 1, 289. 1864/65.
 R. Lämmel, Ann. d. Phys. 16. p. 551. 1905.
 Le Verrier, Fortschr. d. Physik 48. II. p. 347. 1892.
 A. Naccari, vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, physik.-
 chem. Tab., 3. Aufl. 1905. p. 383—386.
 L. F. Nilson u. O. Pettersson, Zeitschr. f. physik. Chem. 1.
 p. 27. 1887.
 C. C. Person, Pogg. Ann. 74. p. 509. 1849.
 Pionchon, Compt. rend. 103. p. 1122. 1886.
 V. Regnault, Pogg. Ann. 51. p. 225, 231. 1840; 62. p. 72. 1844;
 77. p. 99. 1849; 98. p. 396. 1856.
 H. E. Schmitz, Proc. of the Roy. Soc. 73. p. 177. 1903.
 L. Schütz, Wied. Ann. 46. p. 177. 1892.
 W. Spring, vgl. Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, physik.-
 chem. Tab., 3. Aufl. p. 383—386. 1905.
 N. Stücker, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. 114. Abt. II,
 p. 657. 1905; Beibl. 30. p. 151. 1906.
 W. A. Tilden, Proc. of the Roy. Soc. 71. p. 220. 1903.
 C. C. Trowbridge, Science. N. S. 8. p. 6. 1898.
 Violle, Compt. rend. 87. p. 981. 1878; 89. p. 702. 1879.
 H. F. Weber. Pogg. Ann. 154. p. 367. 553, 1875.
 A. Wigand, Ann. d. Phys. 22. p. 64. 1907.

Betrachtet man die Kurventafel etwas näher, so fällt zu-
 nächst sofort in die Augen, daß sich bei höheren Tempera-
 turen in genügender Entfernung unter dem Schmelzpunkte die
 Elemente im allgemeinen mit fallendem Atomgewichte von

links nach rechts ordnen. Dies erklärt sich einfach dadurch, daß, dem Gesetze von Dulong und Petit zufolge, mit der größeren spezifischen Wärme das kleinere Atomgewicht verbunden ist. Bei diesen Temperaturen hat also das Dulong-Petitsche Gesetz seine umfassendste Gültigkeit.

Den Richarzschen Anschauungen über die Ursachen der Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz entsprechen die folgenden Beziehungen, deren einige zuerst U. Behn¹⁾ in Anknüpfung an seine eigenen schönen Versuche bemerkt hat: Je weiter im allgemeinen nach rechts die Kurven der einzelnen Elemente liegen, desto mehr sind sie gegen die Temperaturachse geneigt, je kleiner also das *Atomgewicht*, desto stärker die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme. Gerade die Elemente, die wegen ihres kleinen Atomgewichtes vom Dulong-Petitschen Gesetze stark abweichen, zeigen die größte Kurvenneigung (Li, B, C). Bei tiefen Temperaturen ist der Einfluß des Atomgewichtes viel stärker als bei hohen. Da nämlich in der Kälte die Moleküle näher beieinander sind und sich eher beeinflussen können als in der Wärme, so wird offenbar das kleinere Atomgewicht die größere Neigung des unteren Teiles der Kurve bewirken.

In derselben Weise zeigt sich der Einfluß des *Atomvolumens*. Die Elemente, die in der graphischen Darstellung des periodischen Systems der Elemente (nach Lothar Meyer) den Minimis der Kurve für die Atomvolumina entsprechen, haben größere Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme als die Elemente, die ihnen in bezug auf das Atomgewicht benachbart sind, aber größeres Atomvolumen haben. Auch für diese Elemente mit den minimalen Atomvolumina zeigt die Neigung der Kurven, daß die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur größer ist als für die benachbarten: Fe (Atom-Volumen 7,11), Ni (A.-V. 6,60), Co (A.-V. 6,86) verglichen mit Zn (A.-V. 9,21); Pd (A.-V. 9,35) verglichen mit Cd (A.-V. 13,01), Ag (A.-V. 12,76), Sn (A.-V. 16,30); Ir (A.-V. 8,61), Pt (A.-V. 9,06) verglichen mit Pb (A.-V. 18,11) usw. Während sich bei gewöhnlicher Temperatur diese Verhältnisse nur bis zum Atomgewicht 39 für Kalium aufwärts verfolgen lassen, ist

1) U. Behn, Ann. d. Phys. 1. p. 257. 1900.

es bei tiefen Temperaturen möglich, die ganze Reihe der festen Elemente bis zum Bi aufwärts zu übersehen und im erwähnten Sinne zu betrachten. Daß die Metalle Li, Na, Mg, Al trotz ihrer großen Atomvolumina (10,4 bis 23,7) so starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme haben, ist in der Kleinheit ihrer Atomgewichte (7,0 bis 27,1) begründet. Man kann in ihren Kurven den Einfluß des Atomgewichtes eliminieren, indem man eine für jedes dieser Elemente passende Maßstabsänderung der Abszisse vornimmt und so die Kurven auf ein gemeinsames höheres Atomgewicht (etwa Pt) rechnerisch oder graphisch bis zur ungefähren Deckung scheidet. Es zeigt sich alsdann, daß die reduzierten Kurven nicht viel mehr gegen die Temperaturachse geneigt sind als die Kurven der anderen Metalle, die das Gesetz von Dulong und Petit gut befolgen und keine starke Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme aufweisen.

Für *allotrope Modifikationen* eines Elementes ergibt sich noch die Konsequenz, daß diejenige Form, die den geringeren Grad von Bewegungsfreiheit der Atome, also das größere spezifische Gewicht hat, auch die größere Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur aufweisen wird, was sich offenbar wieder bei tiefen Temperaturen besser zeigen wird als bei höheren. Für Kohlenstoff liegen die erforderlichen Daten in der Arbeit von H. F. Weber vor. In der graphischen Darstellung ist die Kurve für den spezifisch schwereren Diamant, besonders bei tiefen Temperaturen, mehr gegen die Temperaturachse geneigt als die Kurve für Graphit; die Kurven liegen oben näher aneinander als unten.¹⁾

Es ist übrigens nach Richarz wohl nicht von der Hand zu weisen, daß die Abnahme der spezifischen Wärme und auch des Volumens mit sinkender Temperatur auf der *Zusammenballung* von Atomen zu Komplexen mit beschränkter Bewegungsfreiheit beruhen könnte.

Nach den heutigen Vorstellungen über die Natur der festen Körper ist es verständlich, daß die Temperaturabhängig-

1) Bei C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. d. Phys. 20. p. 423. 1906, ist in der graphischen Darstellung die Benennung der Kurven für Diamant und Graphit anscheinend verwechselt worden.

keit der spezifischen Wärme im allgemeinen mit steigender Temperatur kleiner wird; die Kurve wird, wenn sie nicht innerhalb des untersuchten Bereiches eine Gerade ist, nach oben zu allmählich steiler, ist also *konkav nach links*. Zink, Kupfer, Silicium sind Beispiele für einen solchen einfachen Kurvenverlauf. Es kommen jedoch auch andere Gestalten vor. Die Kurven für gelben Phosphor, Blei, Zinn, Eisen u. a. sind in einem bestimmten Temperaturintervalle *konkav nach rechts*. Dies erklärt sich daraus, daß in dem betreffenden Temperaturbereiche der Schmelzpunkt oder ein anderer Umwandlungspunkt des Elementes liegt. Bei der Messung tritt dann die spezifische Wärme verbunden mit einer gewissen latenten Wärme auf, was sich bei scharfem Umwandlungspunkte und exakter Messung und Berechnung in einen Sprung der Kurve in horizontaler Richtung äußern würde. Ist der Umwandlungspunkt unscharf, so daß die molekulare Veränderung des Körpers und damit auch die Aufnahme der latenten Wärme schon bei tieferer Temperatur beginnt, so wird sich das in einer gleichmäßigen starken Zunahme der spezifischen Wärme mit wachsender Temperatur bemerkbar machen, wobei die Kurve konkav nach rechts verläuft. Besonders klar wird dies beim gelben Phosphor. Der eigentliche Schmelzpunkt liegt zwar bei $44,5^{\circ}$, doch beginnt der Körper schon etwa bei 10° allmählich weich zu werden. Die zu dieser Erweichung notwendige Wärmemenge nimmt mit der Temperatur bis zu ihrem Maximalwerte beim eigentlichen Schmelzpunkte zu und verursacht die anormale Zunahme der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme bei steigender Temperatur.¹⁾

Die Abnahme der spezifischen Wärme mit steigender Temperatur, wie sie außer beim Germanium (vgl. Kurventafel) auch noch bei anderen Körpern (z. B. Quecksilber und Wasser) vorkommt, scheint auf kompliziertere molekulare Vorgänge hinzudeuten und harret noch der Aufklärung.

1) Ob diese Erscheinung beim *Phosphor* ihren Grund in minimalen fremden Beimischungen findet und ob absolut reiner Phosphor sich nicht anders verhält, ist noch fraglich. Für die Erklärung des Kurvenverlaufs, wie er auch bei anderen Körpern vorkommt, ist die Entscheidung dieser Frage jedoch nicht von Belang.

Es ist noch zu bemerken, daß kleinere Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf daher rühren, daß aus der experimentell gefundenen „mittleren spezifischen Wärme“ eines Temperaturgebietes nicht immer exakt die „wahre spezifische Wärme“ für die einzelnen Temperaturen berechnet werden konnte. Für den vorliegenden Zweck genügt die für die Kurventafel ausgeführte angenäherte Berechnung.

Hr. Prof. F. Richarz hat mich in dankenswerter Weise zu diesen Ausführungen veranlaßt.

Marburg i. H., Physik. Inst., Oktober 1906.

(Eingegangen 2. November 1906.)

**5. Experimentelle Bestimmung
der Oberflächenspannung von verflüssigtem
Sauerstoff und verflüssigtem Stickstoff;
von Leo Grunmach.**

[Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin in erweiterter
Form mitgeteilt vom Verfasser¹⁾.]

In drei früheren Abhandlungen, welche der Berliner Akademie vorgelegt worden sind²⁾, habe ich gezeigt, daß man die Kapillarwellenmethode zur genauen Bestimmung der Oberflächenspannungen verflüssigter Gase, und wenn deren kritische Temperaturen bekannt sind, auch zur Ermittlung ihrer Molekulargewichte anwenden kann. In der vorliegenden Arbeit, welche eine Fortsetzung dieser Untersuchungen bildet, will ich mir erlauben, über die Ergebnisse meiner Messungen an flüssigem Sauerstoff und an flüssigem Stickstoff zu berichten.

Der flüssige Sauerstoff wurde in größeren Dewarschen Flaschen (mit 98 Proz. Reingehalt) bezogen von der Aktiengesellschaft für Markt- und Kühlhallen in Berlin, der flüssige Stickstoff durch freundliche Vermittelung des Hrn. Prof. Dr. von Linde von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen aus München. Der letztere war dadurch hergestellt worden, daß Stickstoff, der durch Rektifikation flüssiger Luft gewonnen und in Stahlflaschen komprimiert worden war, mit Hilfe flüssiger Luft verflüssigt wurde. Der komprimierte Stickstoff in den Stahlflaschen hatte nach den Angaben des Hrn. Dr. F. Linde einen Sauerstoffgehalt von etwa 1,6 Proz.; der verflüssigte Stickstoff aber kann bis auf einen kleinen Gehalt an Argon als rein angesehen werden, nur ist es nicht ausgeschlossen,

1) L. Grunmach, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Sitz. d. physik.-mathem. Klasse vom 26. Juli 1906.

2) L. Grunmach, Berl. Ber. 1900. p. 829; 1901. p. 914 und 1904. p. 1198. Ferner: Ann. d. Phys. 4. p. 367. 1901; 6. p. 559. 1901 und 15. p. 401. 1904.

daß beim Einfüllen des verflüssigten Stickstoffs in die Dewarsche Glasflasche etwas Sauerstoff aus der Atmosphäre in die Flüssigkeit übergegangen ist. Übrigens wird die Reinheit sowohl des flüssigen Sauerstoffs wie des flüssigen Stickstoffs durch die an ihnen ausgeführten, weiter unten mitgeteilten Siedepunktsbestimmungen vollauf bestätigt. Für die Versuche wurden die verflüssigten Gase aus den größeren Dewarschen Flaschen durch Filter in die zur Beobachtung dienenden halbkugelförmigen Dewarschen Gefäße hineinfltriert, welche möglichst erschütterungsfrei auf einem die Grundplatte des Stimmgabelstativs frei durchsetzenden, also unabhängig von ihm fest aufgestellten Dreifuße ruhten. Die Gefäße sind ebenso wie die Stimmgabelspitzen auf das sorgfältigste zu reinigen. Ist an einer Stelle die geringste Spur einer Verunreinigung vorhanden, so steigen von dort ununterbrochen Gasbläschen auf, die die Ausbildung der Kapillarwellen stören und eine genaue Messung derselben vereiteln. Sind aber Gefäße und Spitzen vollkommen rein, und werden letztere nur wenig eingetaucht, so treten bei vorsichtigem Erregen der Stimmgabel die Kapillarwellen mit einer Schärfe und Unveränderlichkeit auf, wie man sie schöner nicht auf reinstem Quecksilber erhalten kann. Nur bei der ersten Messungsreihe mit Sauerstoff — deren Ergebnis deshalb hernach auch nur das Gewicht $\frac{1}{2}$ beigelegt wird — fand häufiger von einer Stelle der Gefäßwand aus eine die Schärfe der Kapillarwellen störende Gasentwicklung statt, als deren Ursache sich später ein an jener Stelle befindliches Bläschen in der Glaswandung herausstellte.

Die Versuchsanordnung und die Beobachtungsmethode waren die gleichen wie bei meinen früheren Versuchen¹⁾; nur kam diesmal nicht die früher benutzte Stimmgabel (von 253 Schwingungen) zur Verwendung, sondern, um längere Kapillarwellen zu erhalten, eine mit Platinspitzen versehene, mit P. T. R. II, 189 bezeichnete Stimmgabel von geringerer Schwingungszahl, die nach den Bestimmungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch die Gleichung gegeben ist:

$$n_t = 156,94 - 0,016(t - 19^\circ \text{C}).$$

1) L. Grunmach, l. c.

Die Entfernung ihrer Spitzen wurde mittels eines Vertikal-komparators zu 1,7767₄ cm bestimmt.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung diente wieder die allgemeine Gleichung

$$\alpha = \frac{\sigma n^2 \lambda^3}{2\pi} - g \frac{\lambda^3 \sigma}{4\pi^2} \text{ dyn/cm,}$$

in welcher σ die Dichte, n die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge und g die Erdbeschleunigung bedeuten.

Bevor ich zur Mitteilung der Messungen selbst übergehe, möchte ich hier noch auf eine merkwürdige Bewegungserscheinung der Flüssigkeitsoberfläche hinweisen, die ich früher schon bei meinen Versuchen mit flüssiger Luft beobachtet und erwähnt¹⁾, und die ich jetzt wieder mit großer Deutlichkeit beobachtet habe. Sobald nämlich die Stimmgabelspitzen die Oberfläche der verflüssigten Gase berühren, ohne von ihnen infolge des Leidenfrostschens Phänomens benetzt zu werden, bildet sich zwischen den Spitzen, auch *ohne Erregung der Stimmgabel*, ein zwar schwaches, aber bei erschütterungsfreier Aufstellung und vollkommen ruhiger Oberfläche deutlich erkennbares System hyperbolischer Interferenzwellen von sehr geringer Wellenlänge aus, und gleichzeitig hört man deutlich einen schwachen Ton von bestimmter Höhe erklingen, dessen Entstehen vielleicht auf folgende Weise seine Erklärung finden dürfte: die an den Stimmgabelspitzen ununterbrochen entstehenden und wieder verschwindenden Gasbläschen versetzen die Flüssigkeit in der Umgebung der Spitzen in periodische Schwingungen und erzeugen den erwähnten Ton, ähnlich der Erscheinung des Singens von Flüssigkeiten unmittelbar vor dem Kochen. Werden die Stimmgabelspitzen vorsichtig ein wenig tiefer eingetaucht, so bleibt die Erscheinung bis zu einer gewissen Tiefe des Eintauchens unverändert, bei noch etwas tieferem Eintauchen aber erfährt das Interferenzwellensystem plötzlich eine *sprungweise* Veränderung, indem die Wellenlänge kleiner wird, und gleichzeitig schlägt der Ton in einen um ein bestimmtes Intervall höheren Ton über. Bei weiterem vorsichtigem Eintauchen der Spitzen bleibt bis zu einer gewissen

1) L. Grunmach, l. c. p. 915. 1901.

Tiefe hin wieder diese Erscheinung unverändert bestehen und verschwindet erst, wenn die Spitzen so tief in die Flüssigkeit eintauchen, daß die von der Stimmgabel ihnen zugeführte Wärme zur Aufrechthaltung des Leidenfrost'schen Phänomens nicht mehr ausreicht, und rings um die Stimmgabelspitzen herum ein stürmisches Sieden beginnt. Daß diese Erscheinung bei den vorliegenden Versuchen besser beobachtet werden konnte als bei meinen vorher erwähnten Versuchen mit flüssiger Luft, dürfte wohl von der verschiedenen Form herrühren, welche die Spitzenpaare der beiden Stimmgabeln besitzen. Bei der früher benutzten Stimmgabel waren die Stahlspitzen etwa dreimal so lang als die Platinspitzen der jetzt benutzten Stimmgabel, so daß diesmal von der auf Zimmertemperatur befindlichen Stimmgabel aus eine größere Wärmemenge den Spitzen zugeführt wurde, und infolgedessen das Leidenfrost'sche Phänomen sich besser ausbilden und länger erhalten konnte.

Ich gehe nunmehr zur Mitteilung der Messungen selbst über:

I. Verflüssigter Sauerstoff.

Den *Siedepunkt des Sauerstoffs* habe ich mittels eines von C. Richter aus Jenenser Glas 16^{mm} hergestellten, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Pentanthermometers P. T. R. II, 20286 besonders bestimmt. Das verflüssigte Gas befand sich zu diesem Zwecke in einem zylindrischen unversilberten Vakuumgefäß, dessen innere Länge etwa 10 cm betrug. Das stabförmige Pentanthermometer tauchte, um Fadenkorrektion zu vermeiden, weit (etwa 15° C.) über den Einstellungsindex in die Flüssigkeit und konnte durch die Glaswand hindurch sehr genau (bis auf 0,05° C.) abgelesen werden. Ein Siedeverzug fand nicht statt. Nach längerem Eintauchen des Thermometers fanden von halber zu halber Minute folgende Ablesungen statt:

-182,60° C. (Beob.: Grunmach)	-182,70° C. (Beob.: Weidert)
-182,65	-182,60
-182,60	-182,70
-182,65	-182,70
-182,70	-182,60

Der reduzierte Barometerstand betrug während dieser Ablesungen im Mittel 762,22 mm. Demgemäß wurde der *Siedepunkt des Sauerstoffs* gefunden zu $-182,65^{\circ}\text{C.}$ bei dem *Barometerstande* $\beta_0 = 762,22$ mm, in vollkommener Übereinstimmung mit dem Werte, den Hr. Holborn¹⁾ für den Siedepunkt findet, nämlich $-182,7^{\circ}\text{C.}$ bei $\beta_0 = 760$ mm, während Hr. Dewar²⁾ $-182,5^{\circ}\text{C.}$ als den wahrscheinlichsten Wert für den Siedepunkt des Sauerstoffs angibt. Unter Annahme der von Hrn. Holborn mitgeteilten Daten über die Tension des Sauerstoffs, nämlich, daß in der Nähe des Siedepunkts einer Druckdifferenz von 18,86 mm eine Temperaturdifferenz von $0,56^{\circ}\text{C.}$ entspricht, habe ich dann für die bei den anderen Versuchsreihen herrschenden Barometerstände die Siedetemperaturen berechnet.

Für die *Dichte des verflüssigten Sauerstoffs* bei der Siedetemperatur $-182,65^{\circ}\text{C.}$ habe ich den Wert 1,135 angenommen³⁾ und für die anderen bei den Versuchen vorkommenden Siedetemperaturen die Dichten berechnet unter Annahme der von den Herren Baly und Donnan⁴⁾ mitgeteilten Daten über die Änderung der Dichte des flüssigen Sauerstoffs mit der Temperatur, nämlich, daß einer Temperaturdifferenz von 1°C. eine Änderung in der Dichte von 0,005 entspricht.

Um nun zur Mitteilung der Ergebnisse der eigentlichen Kapillarwellenmessungen überzugehen, so sind folgende vier unabhängige Beobachtungsreihen an *flüssigem Sauerstoff* ausgeführt worden. Die mitgeteilten Werte der Spitzenentfernung der Stimmgabel in Mikrometerpartes sind die Mittelwerte der Messungen, welche am Anfang und am Schluß jeder einzelnen Beobachtungsreihe ausgeführt worden sind.

Der Abstand zweier benachbarten Wellenberge ($= \lambda/2$) ist als *ein Intervall* bezeichnet.

1) L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 254. 1901.

2) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. 68. p. 44. 1901.

3) J. Dewar, Chem. News 73. p. 40. 1896; J. Drugman u. W. Ramsay, Journ. Chem. Soc. 77. p. 1228. 1900.

4) E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. 81. p. 911. 1902.

Erste Beobachtungsreihe.

Spitzenentfernung = 1935,3 partes	= 1,7767 ₄ cm
Mittlere Temperatur der Stimmgabel	$t = 18,6^{\circ} \text{C}$.
Schwingungszahl der Stimmgabel	$n_t = 156,95$
Reduzierter Barometerstand	$\beta_0 = 748,60 \text{ mm}$
Zugehörige Siedetemperatur des Sauerstoffs	$T = - 183,05^{\circ} \text{C}$.
Dichte des Sauerstoffs	$\sigma_T = 1,135$.

13 Intervalle = 1035,7 p; hieraus $\lambda/2 = 79,669 p$	
13 " 1038,5	79,885
14 " 1116,1	79,721
14 " 1116,3	79,736
13 " 1029,2	79,189
13 " 1031,1	79,315
12 " 955,9	79,658
12 " 957,2	79,767
12 " 957,4	79,783
12 " 958,0	79,836
12 " 957,9	79,821

Im Mittel $\lambda/2 = 79,669 p = 0,07314 \text{ cm}$,

hieraus $\alpha = 13,324 \text{ dyn/cm}$ (Gew. $\frac{1}{3}$, vgl. oben p. 108).

Zweite Beobachtungsreihe.

Spitzenentfernung = 1921,84 partes	= 1,7767 ₄ cm
Mittlere Temperatur der Stimmgabel	$t = 20,0^{\circ} \text{C}$.
Schwingungszahl der Stimmgabel	$n_t = 156,94$
Reduzierter Barometerstand	$\beta_0 = 762,22 \text{ mm}$
Zugehörige Siedetemperatur des Sauerstoffs	$T = - 182,65^{\circ} \text{C}$.
Dichte des Sauerstoffs	$\sigma_T = 1,135$.

15 Intervalle = 1171,3 p; hieraus $\lambda/2 = 78,087 p$	
15 " 1172,4	78,160
15 " 1177,1	78,473
15 " 1181,3	78,754
15 " 1176,8	78,454
15 " 1180,9	78,727
15 " 1176,7	78,447
15 " 1180,3	78,687
15 " 1187,4	79,160
15 " 1182,6	78,840

Im Mittel $\lambda/2 = 78,579 p = 0,07265 \text{ cm}$,

hieraus $\alpha = 13,051 \text{ dyn/cm}$.

Dritte Beobachtungsreihe.

Spitzenentfernung = 1923,4 partes	= 1,7767 ₄ cm
Mittlere Temperatur der Stimmgabel	$t = 19,7^{\circ}$ C.
Schwingungszahl der Stimmgabel	$n_1 = 156,93$
Reduzierter Barometerstand	$\beta_0 = 763,8$ mm
Zugehörige Siedetemperatur des Sauerstoffs	$T = - 182,60^{\circ}$ C.
Dichte des Sauerstoffs	$\sigma_T = 1,135$.

14 Intervalle = 1101,2 p; hieraus $\lambda/2 = 78,658$ p	
14 " 1087,8	77,700
14 " 1095,2	78,229
14 " 1104,1	78,865
14 " 1101,8	78,700
14 " 1100,6	78,615
14 " 1101,8	78,700
14 " 1097,6	78,400
14 " 1097,2	78,372
14 " 1101,8	78,700

Im Mittel $\lambda/2 = 78,494$ p = 0,07251 cm,
 hieraus $\alpha = 12,975$ dyn/cm.

Vierte Beobachtungsreihe.

Spitzenentfernung = 1923,4 partes	= 1,7767 ₄ cm
Mittlere Temperatur der Stimmgabel	$t = 18,5^{\circ}$ C.
Schwingungszahl der Stimmgabel	$n_1 = 156,95$
Reduzierter Barometerstand	$\beta_0 = 763,8$ mm
Zugehörige Siedetemperatur des Sauerstoffs	$T = - 182,60^{\circ}$ C.
Dichte des Sauerstoffs	$\sigma_T = 1,135$

15 Intervalle = 1174,4 p; hieraus $\lambda/2 = 78,294$ p	
15 " 1178,7	78,580
15 " 1177,7	78,514
15 " 1182,0	78,800
13 " 1027,0	79,000
14 " 1108,6	79,186
14 " 1097,1	78,365

Im Mittel $\lambda/2 = 78,677$ p = 0,07268 cm,
 hieraus $\alpha = 13,071$ dyn/cm.

Die aus den vier Beobachtungsreihen gewonnenen Mittelwerte sind in der folgenden Tabelle übersichtlicher zusammengestellt.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nummer der Beobachtungsreihe	Reduz. Barometerstand β_0	Zugehörige Siedetemperatur T des flüssigen Sauerstoffs in $^{\circ}\text{C}$.	Entsprechende Dichte σ des Sauerstoffs	Mittlere Spitzenentfernung in Mikrometerpartes	Mittlere halbe Wellenlänge $\lambda/2$ in Mikrometerpartes	Mittlere Temp. t der Stimmgabel in $^{\circ}\text{C}$.	Schwingungszahl n der Stimmgabel bei der Temperatur t	Oberflächen- spannung α des flüssigen Sauerstoffs in dyn/cm
1	748,60	-183,05	1,187	1935,30	79,669	18,6	156,95	13,324
2	762,22	-182,65	1,135	1921,84	78,579	20,0	156,94	13,051
3	763,80	-182,60	1,135	1923,40	78,494	19,7	156,94	12,975
4	763,80	-182,60	1,135	1923,40	78,677	18,5	156,95	13,071

Im Mittel ergibt sich also bei der Siedetemperatur $-182,7^{\circ}\text{C}$.

die *Oberflächenspannung des flüssigen Sauerstoffs*:

$$\alpha = 13,074 \text{ dyn/cm}$$

und

die *spezifische Kohäsion des flüssigen Sauerstoffs*:

$$a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma} = 23,038.$$

II. Verflüssigter Stickstoff.

Die *Siedetemperatur des Stickstoffs* wurde gleichfalls mittels des Pentanthermometers in genau derselben Weise wie die des Sauerstoffs bestimmt. Hier fanden folgende Ablesungen statt:

-195,90 $^{\circ}\text{C}$. (Beob.: Grunmach)
 -195,90
 -195,90
 -196,00
 -196,00
 -195,90

Der reduzierte Barometerstand betrug während dieser Ablesungen im Mittel 749,1 mm.

Demgemäß wurde der *Siedepunkt des Stickstoffs bei dem Barometerstande $\beta_0 = 749,1 \text{ mm}$ zu $-195,9_4^{\circ}\text{C}$.* gefunden, in guter Übereinstimmung mit den Werten, die die Herren Fischer und Alt¹⁾ für den Siedepunkt mitteilen, nämlich

1) K. F. Fischer u. H. Alt, Münch. Ber. 1902. p. 113; Ann. d. Phys. 9. p. 1149. 1902.

-196,176° C. bei 714,5 mm und -195,67° C. bei 760 mm, während für die Dichte des verflüssigten Stickstoffs nach den Angaben von Baly und Donnan¹⁾, sowie von Behn und Kiebitz²⁾ bei -195,9° C. der Wert 0,791 angenommen wurde.

An Kapillarwellenmessungen wurde mit dem zur Verfügung stehenden flüssigen Stickstoff von zwei Litern folgende größere aus 20 gut untereinander übereinstimmenden Einzelbeobachtungen bestehende Beobachtungsreihe ausgeführt.

Spitzenentfernung = 1925,5 partes	= 1,7767, cm
Mittlere Temperatur der Stimmgabel	$t = 18,85^{\circ} \text{C.}$
Schwingungszahl der Stimmgabel	$n = 156,95$
Reduzierter Barometerstand	$\beta_0 = 749,10 \text{ mm}$
Zugehörige Siedetemperatur des Stickstoffs	$T = -195,9^{\circ} \text{C.}$
Dichte des Stickstoffs	$\sigma_T = 0,791.$

13 Intervalle = 996,0 p; hieraus $\lambda/2 = 76,615 p$	
13 " " 995,4	76,569
13 " " 993,2	76,400
13 " " 1000,1	76,981
13 " " 1007,6	77,508
13 " " 1004,1	77,238
13 " " 1003,2	77,169
13 " " 1003,7	77,208
13 " " 1000,0	76,923
14 " " 1083,8	77,415
14 " " 1073,0	76,643
14 " " 1085,6	77,548
14 " " 1088,0	77,715
14 " " 1078,5	77,086
14 " " 1087,0	77,643
14 " " 1078,3	77,022
14 " " 1079,6	77,115
14 " " 1073,7	76,693
14 " " 1074,3	76,736
15 " " 1149,0	76,600

Im Mittel $\lambda/2 = 77,036 p = 0,07108 \text{ cm.}$

1) E. C. C. Baly u. F. G. Donnan, Journ. Chem. Soc. 81. p 911. 1902.

2) U. Behn u. F. Kiebitz, Ann. d. Phys. 12. p. 421. 1903.

Hieraus berechnet sich bei der Siedetemperatur $-195,9^{\circ}\text{C}$. die Oberflächenspannung des verflüssigten Stickstoffs zu

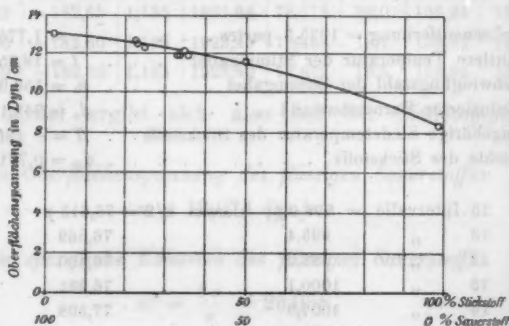
$$\alpha = 8,514 \text{ dyn/cm}$$

und

die spezifische Kohäsion des verflüssigten Stickstoffs zu

$$a^2 = 21,527.^1)$$

Meine Messungen an reinem Sauerstoff und an reinem Stickstoff schließen sich gut meinen früheren Messungen²⁾ an flüssiger Luft bei verschiedenem Sauerstoffgehalte an. In



der vorstehenden graphischen Darstellung sind die früheren Messungsergebnisse mit den vorliegenden zu einer Kurve vereinigt.

Zur Berechnung des Molekulargewichtes M dient nun die Gleichung³⁾

$$M = \sigma \sqrt{\left(\frac{2,227(\Theta - T)^2}{\alpha}\right)^2}$$

1) Aus Messungen kapillarer Steighöhen finden die Herren Baly und Donnan (Trans. Chem. Soc. p. 918. 1902) für die Oberflächenspannung des Stickstoffs bei -193°C . den Wert 8,27 dyn/cm und für die des Sauerstoffs 13,23 bei -183°C ., in guter Übereinstimmung mit meinen nach der Kapillarwellenmethode gefundenen Werten.

2) L. Grunmach, Berliner Ber. 1901. p. 914 und Ann. d. Phys. 6. p. 559. 1901.

3) Bei meinen früheren Versuchen (L. Grunmach, Berliner Ber. 1900. p. 887 und 1904. p. 1202 und Ann. d. Phys. 4. p. 367. 1901 und 15. p. 401. 1904) wurde zur Berechnung des Molekulargewichtes — worauf mich Hr. Präsident Warburg freundlichst aufmerksam machte — versehentlich die Konstante 2,27 anstatt 2,227 benutzt. Infolgedessen

in welcher Θ die kritische Temperatur und T die Beobachtungs- (Siede-)Temperatur der Flüssigkeit in Celsiusgrad bedeuten. Setzt man daher in diese Gleichung als kritische Temperaturen für Sauerstoff¹⁾ bez. für Stickstoff²⁾ die Werte -118°C. bez. -146°C. ein, so erhält man unter Benutzung der entsprechenden, vorhin angeführten Werte von σ , α und T

für das Molekulargewicht
des flüssigen Sauerstoffs

$$M_{\text{O}_2} = 40,70 \text{ (Gew. } \frac{1}{2}\text{)}$$

41,59

41,91

41,44

Im Mittel 41,51

und für das Molekulargewicht
des flüssigen Stickstoffs

$$M_{\text{N}_2} = 37,30$$

während die Molekulargewichte des Sauerstoffs und des Stickstoffs im gasförmigen Zustande 32,00 und 28,08 betragen.

Sowohl Sauerstoff wie Stickstoff scheinen sich also nicht wie normale, sondern wie assoziierende Flüssigkeiten zu verhalten, die im flüssigen Zustande ein höheres Molekulargewicht besitzen, als im gasförmigen. Dasselbe hat sich aus meinen früheren Versuchen³⁾ für Chlor und aus demnächst zu veröffentlichen Versuchen auch für Brom ergeben. Gleiche Molekulargewichte im flüssigen und gasförmigen Zustande ergaben sich dagegen aus meinen früheren Versuchen⁴⁾ für schweflige Säure, für Ammoniak und für Stickstoffoxydul. Es fällt nun sofort auf, daß die Gase, die beim Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand eine Assoziation

sind die dort mitgeteilten Werte für das Molekulargewicht der verflüssigten Gase etwas zu groß und sind in folgende umzuändern:

Für schweflige Säure 68,80

„ Ammoniak 16,62

„ Chlor 89,53

„ Stickstoffoxydul 42,29.

1) S. v. Wroblewski, Wiener Ber. 91. p. 701. 1885.

2) S. v. Wroblewski, l. c. p. 696; K. Olszewski, Compt. rend. 99. p. 134. 1884.

3) L. Grunmach, Berliner Ber. 1900. p. 837; Ann. d. Phys. 4. p. 376. 1901.

4) L. Grunmach, l. c. 1900. p. 837; 1904. p. 1202; Ann. d. Phys. ibid. und 15. p. 406. 1904.

erfahren, chemisch einfache Körper, diejenigen dagegen, die im flüssigen wie im gasförmigen Zustande das gleiche Molekulargewicht besitzen, zusammengesetzte Körper sind. Berechnet man weiter aus den nach der Steighöhenmethode ausgeführten Messungen der Oberflächenspannung von Wasserstoff (Dewar)¹⁾ sowie von Argon und Kohlenoxyd (Baly und Donnan)²⁾ die Molekulargewichte, so zeigt sich auch hier, daß der zusammengesetzte Körper Kohlenoxyd sich wie eine normale Flüssigkeit verhält, die einfachen Körper Argon und Wasserstoff dagegen wie assoziierende. Um zu entscheiden, ob diesem auffallenden Verhalten vielleicht ein allgemeineres Gesetz zugrunde liegt, demzufolge chemisch einfache Körper bei der Verflüssigung eher zur Assoziation neigen, als chemische Verbindungen, müßten zunächst noch für eine größere Anzahl einfacher Körper Kapillerkonstanten und kritische Temperaturen bekannt sein.

Zum Schlusse spreche ich auch an dieser Stelle meinem Assistenten, Hrn. Dr. Franz Weidert, für die mir bei der Ausführung dieser Versuche gewährte wertvolle Hilfe meinen herzlichen Dank aus, ebenso Hrn. cand. Otto Reinkober, der mich bei einigen Messungsreihen unterstützt hat.

Berlin, Physik. Institut der Technischen Hochschule.

1) J. Dewar, Chem. News 84. p. 49. 1901; Nature p. 243. 1901.

2) E. C. C. Baly und F. G. Donnan, Trans. Chem. Soc. 81. p. 918. 1902.

(Eingegangen 23. Oktober 1906.)

6. Über Funkenspannungen (Nachtrag); von Max Toepler.

In einer Mitteilung unter gleichem Titel habe ich Anfangs dieses Jahres Messungen über Funkenspannungen angegeben.¹⁾ Hierbei wurde eingehend der Fall behandelt, daß mittels eines großen Induktors von Klingelfuss einzelne zeitlich weit getrennte Strom- bez. Spannungstöße (ein Stoß in der Sekunde) erzeugt werden. Ein Vergleich der speziell für Funkenspannung zwischen zwei Spitzen bei symmetrischer Versuchsanordnung erhaltenen Ergebnisse mit denen, welche andere Beobachter für die gleiche Elektrodenanordnung, aber andersartigen Induktorbetrieb erhalten haben, zeigte, daß die von mir gefundenen Werte nur wenig höher waren als diejenigen fast aller anderen Beobachter (American Inst., B. Walter, W. Voege). Zur Berechnung dieser letzteren Werte ist außer effektiver Primärspannung und Übersetzungsverhältnis auch die Kenntnis des Scheitelfaktors nötig. Wo letzterer, wie zumeist, nicht bekannt war, wurde derselbe zu $\sqrt{2}$ angenommen, eine Annahme, welche günstigstenfalls nur angenähert erfüllt sein wird. *Auffallend niedrige* Werte für die Funkenspannungen ergaben sich aus den Beobachtungen von Hrn. W. Weicker durch Multiplikation der von ihm angegebenen effektiven Spannungen²⁾ mit $\sqrt{2}$. Es blieb unentschieden, ob der Grund der genannten großen Abweichungen nur ein scheinbarer ist, nur auf einer beträchtlichen Abweichung des *tatsächlichen* Scheitelfaktors von dem der Berechnung zugrunde gelegten Werte beruht.

Im folgenden sind eine Reihe gemeinsam mit Hrn. Dipl.-Ing. W. Weicker, Elektroingenieur am Laboratorium der

1) M. Toepler, Ann. d. Phys. 19. p. 191. 1906.

2) W. Weicker, Elektrotechn. Zeitschr. p. 948, Fig. 83. 1904.

Porzellanfabrik Hermsdorf¹⁾ ausgeführte Messungen zur Beantwortung der oben genannten Frage mitgeteilt. Diese haben ergeben, daß der hervorgehobene Unterschied in der Tat nur scheinbar ist, d. h. bei Benutzung des wahren besonders bestimmten Scheitelfaktors *verschwindet*.

I. Bestimmung des Scheitelfaktors.

Die gesuchte sekundäre Spannung ergibt sich bekanntlich als Produkt aus effektiver Primärspannung, Übersetzungsverhältnis und Scheitelfaktor. Die effektive Primärspannung war an einem Voltmeter direkt ablesbar, das Übersetzungsverhältnis betrug 2601, es blieb also noch der Scheitelfaktor zu bestimmen.

Um den Scheitelfaktor festzustellen, wurde folgendermaßen verfahren:

Die *Anfangsspannung* an großen Elektroden (d. h. diejenige Spannung, bei welcher zuerst leuchtende Entladung irgend welcher Art im Schlagraume austritt) ist, wie man weiß, (extremste Fälle ausgeschlossen) unabhängig von der Art der Stromzufuhr zu den Elektroden, also speziell auch von der Frequenz und vom Werte des Scheitelfaktors. Nach früheren Feststellungen kennt man nun mit einiger Sicherheit die Anfangsspannung sowohl zwischen zwei großen Kugelelektroden (symmetrische Versuchsanordnung), als auch zwischen großer Kugel und ausgedehnter ebener Platte.²⁾ Bestimmt man also

1) Die Messungen sind mit Hilfe eines in der elektrotechnischen Versuchsstelle der Porzellanfabrik Hermsdorf S.-A. zur Prüfung von Isolatoren aufgestellten Transformators der Siemens-Schuckert-Werke ausgeführt; dieser lieferte bis zu 200 Kilovolt effektive sekundäre Spannung; die Frequenz betrug bei den angestellten Messungen 104 Wechsel in der Sekunde.

Auch an dieser Stelle möchte ich Hrn. Direktor Oskar Arke meinen verbindlichsten Dank für die freundliche Zurverfügungstellung der Räume und Mittel der Versuchsstation aussprechen.

2) Die Werte der Anfangsspannungen lassen sich, wie Ann. d. Phys. 19. p. 192 u. ff. angegeben ist, durch die Interpolationsformeln

$$A S = 600 \cdot d \left(96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right) \frac{f + d}{f + 5,8 d}$$

für
fa
h
in
m

Ve
be

für

für
me
wie
für
Ext

span
Die
(und
fang
Sch
die
wie
fakt
735

für solche Elektrodenkombinationen die effektive primäre Anfangsspannung, multipliziert diese mit dem Übersetzungsverhältnisse (in unserem Falle —2601) und dividiert das Produkt in die bekannte wahre (sekundäre) Anfangsspannung, so erhält man den Scheitelfaktor.

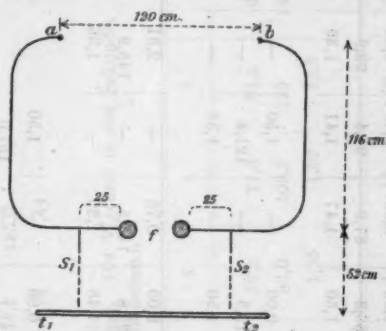


Fig. 1.

Der spezielle Aufbau der Elektroden bei symmetrischer Versuchsanordnung ist aus der Aufrißfigur 1 zu ersehen. Es bedeutet:

a und *b* die unterhalb der Zimmerdecke hinlaufenden

für symmetrische Versuchsanordnung und

$$A S = 300 \cdot d \left(96 + \frac{64}{\sqrt{d}} \right) \frac{f + 0,5 d}{f + 2,9 d}$$

für Kugel gegenüber großer Platte rechnen, wobei *d* den Kugeldurchmesser, *f* den Elektrodenabstand (Schlagweite) bedeutet. Leider versagen, wie i. c. auch angegeben ist, diese Formeln für *f*: *d* < 1, bez. *f*: *d* < 0,5; für solche kleine Schlagweiten ist man auf graphische Interpolationen und Extrapolationen des vorhandenen Beobachtungsmaterialies angewiesen.

Die in vorliegender Notiz zugrunde gelegten Werte von Anfangsspannungen gelten genau genommen für 745 mm Luftdruck und 18° C. Die Beobachtungen erfolgten aber bei einem Luftdruck von nahe 735 mm (und 16.–20° C.); die in Tab. I und II als berechnet angegebenen Anfangsspannungen sind also um ca. 1½ Proz. zu hoch, die berechneten Scheitelfaktoren also um ebensoviel höher als die wahren. Da nun aber die Grenzspannungen in nahe gleichem Maße vom Luftdrucke abhängen wie die Anfangsspannungen, so gelten die mit dem zu hohen Scheitelfaktor berechneten Spannungswerte von Tab. III auch wieder nicht für 735 mm, sondern für 745 mm Luftdruck.

Tabelle I.

Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen.
A. Zwei Eisenkugeln von je 9,95 cm Durchmesser. 104 Wechsel in der Sekunde.

Anfangssp. 129 Kilovolt	f = 5,00 cm;	Ohm primär vorgeschaltet	0,00	0,80	1,05	1,80	2,55	4,80
			Kilovolt effekt. sekundär beobachtet	86,3	87,9	91,4	92,9	94,4
		Scheitelfaktor berechnet	1,50	1,47	1,41	1,39	1,37	1,34
Anfangssp. 169 Kilovolt	f = 7,50 cm;	Ohm primär vorgeschaltet	0,00	—	1,50	—	3,00	—
			Kilovolt effekt. sekundär beobachtet	113,3	—	121,4	—	125,0
		Scheitelfaktor berechnet	1,50	—	1,39	—	1,35	—
Anfangssp. 198 Kilovolt	f = 10,05 cm;	Ohm primär vorgeschaltet	0,00	0,75	—	2,91	—	—
			Kilovolt effekt. sekundär beobachtet	133,8	141,5	—	145,9	—
		Scheitelfaktor berechnet	1,48	1,39	—	1,36	—	—
Anfangssp. 221 Kilovolt	f = 12,50 cm;	Ohm primär vorgeschaltet	0,00	—	1,50	—	—	—
			Kilovolt effekt. sekundär beobachtet	141,1	—	157,0	—	—
		Scheitelfaktor berechnet	1,53	—	1,41	—	—	—
Anfangssp. 286 Kilovolt	f = 14,88 cm;	Ohm primär vorgeschaltet	0,00	0,75	1,38	—	—	—
			Kilovolt effekt. sekundär beobachtet	157,6	165,7	169,1	—	—
		Scheitelfaktor berechnet	1,51	1,43	1,40	—	—	—
		Ohm primär vorgeschaltet	0,00	0,75	1,18	—	—	—
		Kilovolt effekt. sekundär beobachtet	157,6	165,7	169,1	—	—	—
		Scheitelfaktor berechnet	1,51	1,43	1,40	—	—	—

Anfangssp. 286 Kilovolt } Scheitelfaktor berechnet 1,51 1,43 1,40

$f = 17,58$ cm; Ohm primär vorgeschaltet
 Kilovolt effekt. sekundär beobachtet 0,00 0,75 1,18
 Anfangssp. 253 Kilovolt } Scheitelfaktor berechnet 1,53 1,43 1,39

$f = 20,00$ cm; Ohm primär vorgeschaltet
 Kilovolt effekt. sekundär beobachtet 0,00 0,75
 Anfangssp. 267 Kilovolt } Scheitelfaktor berechnet 1,51 1,44

B. Zwei Messingkugeln von je 9,95 cm Durchmesser. 104 Wechsel in der Sekunde.
 Kein primärer Vorschaltwiderstand.

Schlagweite f in cm	1	2	3	4	5	6	8
Beobachtete effekt. sekund. Anfangsspannung in Kilovolt	22,4	40,6	56,2	71,5	84,5	96,3	114,4
Berechnete Anfangsspannung in Kilovolt	32,8	61,7	87,0	109,3	139	146	175
Scheitelfaktor berechnet	1,47	1,51	1,55	1,52	1,53	1,52	1,53

Schlagweite f in cm	10	12	14	16	18	20	22
Beobachtete effekt. sekund. Anfangsspannung in Kilovolt	129,4	141	150,6	160	167	173	180
Berechnete Anfangsspannung in Kilovolt	198	217	231	244	255	267	278
Scheitelfaktor berechnet	1,53	1,54	1,53	1,53	1,53	1,55	1,54

Zuführungen vom Transformator — letzterer stand im Neben-
zimmer —,

f den Entladungsraum (Funkenstrecke),

S_1 und S_2 die isolierenden Stützen,

t_1, t_2 die Tischplatte.¹⁾

Als Elektrodenkugeln dienten einmal gedrehte Eisenkugeln von je 9,95 cm Durchmesser, dann zur Kontrolle Messing-
kugeln von je 9,95 cm Durchmesser.

Orientierende Versuche zeigten, wie zu erwarten (und wie von Hrn. Weicker bereits früher festgestellt), daß der Scheitelfaktor nicht unbeträchtlich von dem in den primären Stromkreis eingeschalteten Widerstand abhing.

Tab. I (p. 122—123) gibt unter A. für symmetrische Versuchsanordnung mit zwei *Eisenkugeln* von je 9,95 cm Durchmesser die Schlagweite f in Zentimetern, die zugehörige Anfangsspannung AS in Kilovolt, den in den primären Stromkreis geschalteten Widerstand in Ohm, die abgelesene effektive primäre Anfangsspannung in Kilovolt multipliziert mit 2601 und schließlich den berechneten Scheitelfaktor. Ferner sind (Tab. I unter B.) ebensolche Messungen mit zwei *Messingkugeln* von je 9,95 cm Durchmesser — aber nur mit dem Widerstande Null im primären Kreise — angegeben.

Es schien erwünscht, die Bestimmung des Scheitelfaktors noch auf weitere von den vorangehenden abweichende Beobachtungen zu stützen.

In Tab. II sind nur für den primären Widerstand Null ausgeführte Bestimmungen mit *asymmetrischer* Versuchsanordnung mitgeteilt; als Kugelelektrode diente einmal eine *Eisenkugel* von 9,95 cm, dann eine *Messingkugel* von 9,95 cm Durchmesser. Die von dem Erdboden gut isolierte Tischplatte t_1, t_2 in Fig. 1 war hier mit einer *ebenen Messingplatte* bedeckt; die Verbindung derselben mit der Zuleitung b erfolgte fern vom Schlagraume, der einen Zimmerwand entlang. Der andere Pol (*Kugel-*

1) Wie aus den eingetragenen Angaben (in Zentimetern) der einzelnen Entfernungen zu ersehen ist, standen die Tischplatte und die Stützen f dem Entladungsraume immer noch recht nahe; ein weiteres Abrücken, wie dies zu ganz exakten Messungen erwünscht wäre, ließ sich aber in dem beschränkten Versuchsraume ohne anderweitige Störungen nicht erreichen.

Tabelle II.

Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen.

A. Eisenkugel von 9,95 cm Durchmesser gegenüber großer ebener Messingplatte; 104 Wechsel in der Sekunde; kein primärer Vorschaltwiderstand.

Elektrodenabstand f in cm	17,9	22,7	29,8	36,9	47,6	55,8
Beobachtete effektive sekundäre Anfangsspannung in Kilovolt	111,6	122,5	131,1	139,2	152,7	171,3
Berechnete Anfangsspannung in Kilovolt	165,5	182,3	203,5	217	236	246
Scheitelfaktor berechnet	1,48	1,49	1,55	1,56	1,54	1,53

B. Messingkugel von 9,95 cm Durchmesser gegenüber großer ebener Messingplatte; 104 Wechsel in der Sekunde; kein primärer Vorschaltwiderstand.

Elektrodenabstand f in cm	6	10	14	18	22	26	30	34	40	46	52	60
Effekt. sekundäre Anfangsspannung in Kilovolt	76,7	95,0	106,0	115,0	121,5	126,5	132,0	138,5	146,2	153,0	159,2	168,5
Berechnete Anfangsspannung in Kilovolt	108,9	132,9	153,1	169,5	183,4	195	206	214	226	235	244	253
Scheitelfaktor berechnet	1,41	1,40	1,44	1,47	1,51	1,54	1,56	1,55	1,55	1,54	1,53	1,50

elektrode) hing an seiner Zuleitung frei von *a* herab. Natürlich war die Tischplatte hier nach links unter *a* hin verschoben.

Man ersieht aus den Tab. I und II übereinstimmend, daß der *Scheitelfaktor* zwar von der Spannung abhängt, vom Werte 1,40 rasch ansteigend *bleibt* er dann aber für ein großes Spannungsintervall fast konstant gleich 1,53.

II. Entladung zwischen zwei Spitzen.

Steigert man die Größe der Wechselfspannung zwischen zwei Spitzen (oder auch kleinen Kugelelektroden), so tritt im Entladungsraume nacheinander auf:

Lichtloses Fließen,

Grenze heißt Anfangsspannung (*AS*);

Glimmentladung (auch Spitzenstrom genannt),

Grenze heißt Grenzspannung der Glimmentladung (*GSG*);

Büschelentladung (oder auch zahlreiche Büschel, d. h. Streifenentladung),

Grenze heißt Grenzspannung der Büschelentladung (bez. der Streifenentladung) *GSB* bez. *GSS*;

Büschellichtbogen (auch Glimmstrom genannt) etc.

An jeder Grenze können unter Umständen Funken auftreten. *Funkenspannung* (*FS*) kann also identisch sein mit Anfangsspannung oder irgend einer Grenzspannung.

Steigert man jeweils die Wechselfspannung ganz allmählich und beobachtet die Entladungserscheinungen im Schlagraume, so kann man bei einiger Übung jederzeit sofort angeben, welcher der genannten Grenzen die Funkenbildung angehört.

Bezeichnet *f* den Elektrodenabstand (Schlagweite), *d* den Elektrodendurchmesser, so gilt: mit wachsendem Werte von *f:d* ist

zunächst *FS* identisch mit *AS*,

dann *FS* „ „ *GSG*,

dann *FS* „ „ *GSB* bez. *GSS*.

Die Funkenspannung als Funktion der Schlagweite aufgefaßt, folgt dementsprechend nacheinander ganz verschiedenen Gesetzen, dazwischen liegen immer Übergangsgebiete mit großer Unregelmäßigkeit in der Funkenspannung.

Zwischen zwei Spitzen (symmetrische Versuchsanordnung)

ist die Anfangsspannung sehr klein und kommt für die Funkenbildung nur bei allerkleinsten Schlagweiten in Frage.¹⁾

In Tab. III sind die Messungsergebnisse für das Schlagweitenintervall 2—55 cm angegeben. Die Versuchsanordnung war die der Fig. 1, nur mit Spitzenelektroden statt der Kugeln. Die Messungen erfolgten derart, daß immer ohne Einschaltung eines Widerstandes in den primären Stromkreis unter langsamster Steigerung diejenige effektive Primärspannung festgestellt wurde, bei welcher *soeben* die genannten Grenzen (*GSG* oder *GSB*) erreicht waren, d. h. wann zum erstenmal *soeben* Funken auftraten. Die zugehörigen, in der Tabelle angegebenen wahren sekundären Spannungen sind gerechnet als: beobachtete effektive Primärspannungen mal 2601 mal 1,53.

Tabelle III.

Mittelwerte aus je fünf Einzelbestimmungen.

Entladung zwischen zwei Spitzen; 104 Wechsel in der Sekunde;
kein primärer Vorschaltwiderstand.

Elektrodenabstand f in cm	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
Grenzspannung von Glimmen (<i>GSG</i>) in Kilovolt	25,9	37,0	46,0	55,8	—	—	—	—	—	—
Grenzspannung von Büschelentladung (<i>GSB</i>) in Kilovolt	—	—	—	—	—	—	—	—	—	74,8
Funkenspannung <i>FS</i> in Kilovolt	25,9	37,0	46,0	55,8	61	67	71	76	87,2	74,8
									bis	bis
									78,7	84,4

Elektrodenabstand f in cm	15	20	25	30	35	40	45	50	55
Grenzspannung von Glimmen (<i>GSG</i>) in Kilovolt	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Grenzspannung von Büschelentladung (<i>GSB</i>) in Kilovolt	89,7	114	139	165	186	209	233	255	276
Funkenspannung (<i>FS</i>) in Kilovolt	89,7	114	139	165	186	209	233	255	276
	bis								
	91,5								

1) Die Anfangsspannung nähert sich, wie dies in den eingangs angegebenen Interpolationsformeln zum Ausdruck kommt, für $f = \infty$ einem konstanten größten Grenzwerte; dieser liegt um so niedriger, je feiner die Spitzen sind. Selbst für sehr stumpfe Spitzen erreicht die größte Anfangsspannung (für $f = \infty$) höchstens 10 Kilovolt.

Die Angaben von Tab. III lassen folgendes erkennen: der eigentümliche Verlauf der *Funkenspannung* bei kleinen Schlagweiten (2—15 cm) erklärt sich, wie auch schon früher angegeben¹⁾, durch das Auftreten von Glimmentladung. Die *Unregelmäßigkeit* der Funkenspannung für $f = 5$ cm bis $f = 15$ cm wird dadurch veranlaßt, daß die Funkenbildung je nach Zufall einmal näher der Grenzspannung durch Glimmen, dann näher der der Büschelentladung erfolgt. Für große Schlagweiten ($f > 15$ cm) ist die Funkenspannung identisch mit der Grenzspannung der Büschelentladung (und zwar speziell überwiegend *positiver* Büschelentladung). *Letztere* Grenzspannung verläuft, als Funktion (Ordinate) der Schlagweite aufgefaßt, nahe geradlinig, zeigt aber doch auch wieder eine schwache Krümmung nach der Abszissen-(Schlagweiten-)achse hin.²⁾

In quantitativer Hinsicht ergibt sich, daß die erhaltene Funkenspannung zwischen Spitzen bei Wechselstrom von 104 Wechsel in der Sekunde mit den eingangs erwähnten, von anderer Seite gefundenen Spannungen *recht gut übereinstimmt*.

Hermsdorf S.-A., September 1906.

1) Vgl. die Anm. 2 in Ann. d. Phys. 19. p. 205. 1906.

2) Sie schneidet die Schar der Kurven der Anfangsspannungen an verschieden großen Kugeln je im Punkte mit $f:d = 10,4$. Hieraus erhält man auf dem gleichen Wege wie früher (l. c. p. 205) von mir angegeben ist $3,90 \cdot f + 8,4\sqrt{f}$ als Interpolationsformel für die in Rede stehende Grenzspannung, also auch für die Funkenspannung bei Schlagweiten zwischen 15 cm und 55 cm.

(Eingegangen 2. November 1906.)

7. Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Eisenglanz; von W. Voigt.

Eine systematische Bestimmung der Elastizitätskonstanten von Kristallen erscheint nicht nur deshalb von Wichtigkeit, weil die Kenntnis dieser Parameter bei anderen als elastischen Beobachtungen, wie z. B. piezoelektrischen und piezooptischen Untersuchungen, nötig ist; es ist auch mit Sicherheit zu erwarten, daß eine fortgeschrittene Theorie Beziehungen zwischen den elastischen Konstanten und den strukturellen Verhältnissen der Kristalle wird aufstellen können. Vielleicht ergeben sich aus den Beobachtungen der Elastizität mit der Zeit innerhalb der einzelnen nach Symmetrieverhältnissen übereinstimmenden Gruppen Untergruppen oder Typen mit speziellen quantitativen Beziehungen zwischen den Konstanten, die jene Kristalle als strukturell verwandt erkennen lassen; vielleicht lassen sich diese Beziehungen dereinst einmal aus einer Annahme über den molekularen Aufbau ableiten.

Solche und ähnliche Überlegungen haben mich dazu geführt, die Beschaffung von geeignetem Material für weitere Beobachtungen immer wieder zu versuchen, um den Bestimmungen an elf Kristallen, die ich vor vielen Jahren durchgeführt habe, neue anzureihen. Viel Erfolg haben diese Bestrebungen bisher nicht gehabt, und die Resultate, die zeitraubende und mühsame Beobachtungen am rhomboedrisch kristallisierenden Eisenglanz geliefert haben, sind nicht eben ermutigend. Wie schon früher beim Flußspat hervorgetreten war, erwiesen sich die fast unvermeidlichen Störungen im Aufbau der natürlichen Kristalle als ein schweres Hindernis für genaue Bestimmungen. Immerhin verdienen die gewonnenen Zahlen die Mitteilung.

Das Beobachtungsmaterial. Das einzige, für physikalische Untersuchungen geeignete Vorkommen von Eisenglanz ist wohl das aus Peder Ankers Grube auf der Insel Langö bei Kragerö

in Norwegen, und auch dieses ist anscheinend selten geworden, nämlich von Händlern kaum erhältlich. Hr. Bäckström¹⁾ hat an Kristallen aus jenem Fundorte im Jahre 1888 schöne Beobachtungen über thermisches und elektrisches Leitvermögen, wie auch über thermoelektrische Kräfte angestellt. In den neunziger Jahren schickte er mir einige Reste seines Materiales zur Untersuchung, ob es zur Bestimmung der Elastizitätskonstanten geeignet und ausreichend wäre. Die damals von Steeg und Reuter in Homburg nach meiner Angabe gefertigten Stäbchen zeigten aber so zahlreiche Sprünge, daß sie für die Durchführbarkeit einer Beobachtungsreihe nur wenig Aussichten eröffneten.

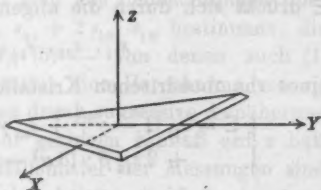
Vor einigen Monaten war Hr. Brögger in Christiania so freundlich, mir aus seinem Besitz ein weiteres Bruchstück Eisenglanz aus derselben Quelle zu schicken, das sich bei der Zerlegung als minder gestört erwies, wie die zuerst verarbeiteten Fragmente, und die Kombination des gesamten Materiales hat dann eine Bestimmung einer neuen Reihe von Elastizitätskonstanten ermöglicht — freilich nicht mit derjenigen Genauigkeit, die bei tadellosem Material durch die Hilfsmittel der Messung an sich möglich gewesen wäre.

Eine große Zahl von Stäbchen zerbrach schon bei geringer Inanspruchnahme, was besonders bei den Drillungsbeobachtungen, die umständliche Vorbereitungen erfordern, lästig war. Von keiner Gattung ließen sich Präparate mit einer 20 mm übersteigenden Länge zu den definitiven Messungen benutzen, und da die Dicke, wie die Theorie verlangt, klein gegen die Länge gemacht, also auf 0,55 bis 0,75 mm herabgedrückt werden mußte, so entstanden Präparate, denen man keine erheblichen Kräfteinwirkungen zumuten konnte, — und dies um so weniger, je stärker ihre Zahl allmählich zusammenschmolz. Da überdies Eisenglanz mit einer ziemlichen Zerbrechlichkeit ganz erhebliche (nämlich die des Bergkristall beträchtlich übersteigende) elastische Widerstände verbindet, so waren die schließlich zur Messung gelangenden Deformationen äußerst klein, — kleiner selbst, als seinerzeit bei Beryll, wo

1) H. Bäckström, Öfvers. k. Vetensk. Akad. Förh. 1888. Nr. 8. p. 533.

auch die Dimensionen der Stäbchen durch das Material in engen Grenzen gehalten wurden. Dies brachte besonders bei den Biegungsbeobachtungen eine Schwierigkeit, weil unter diesen Umständen die Eindrückungen der Lagerschneiden eine beträchtliche Fehlerquelle darstellten.

Die Präparate. Die Eisenglanzkristalle von der Langö bilden Platten parallel der Basis von bis 20 mm Dicke; die mir verfügbaren Fragmente entbehren der seitlichen Kristallflächen vollständig, indessen gestattet eine deutliche Riefelung der einen hochglänzenden Basisfläche, bestehend aus drei Systemen um 60° gegeneinander geneigter Geraden, die kristallographische Orientierung mit mehr als hinreichender Genauigkeit festzustellen. Diese Linien, die Stufen auf der Platte darstellen, sind durch das Grundrhomboeder bedingt, dessen Flächen nach der Seite hin liegen, wo die Stufe hinweist.



Gemäß dem früher von mir benutzten Gebrauch¹⁾ lege ich die Z -Achse normal zur Basis (nach einer beliebigen Seite), die $+Y$ -Achse lasse ich aus einer nach $+Z$ hin liegenden Rhomboederfläche austreten, so daß die YZ -Ebene Symmetrieebene ist, die X -Achse fällt dann in eine zweizählige Symmetrieachse.

Stäbchen wurden hergestellt

1. mit der Längsrichtung parallel der Z -Achse, wobei die Orientierung der Querrichtungen sowohl für die Biegung, wie für die Drillung ohne Einfluß ist (Bezeichnung 0°),

2. in der YZ -Ebene unter 45° gegen die Z -Achse im ersten Quadranten geneigt, Breite parallel der X -Achse (Bezeichnung $+45^\circ$),

3. ebenso im zweiten Quadranten (Bezeichnung -45°),

4. mit der Längsrichtung parallel zur X -Achse, die Breite parallel zur Y -Achse (Bezeichnung $90^\circ A$).

5. ebenso, aber die Breite parallel der Z -Achse (Bezeichnung $90^\circ B$).

1) Vgl. z. B. W. Voigt, Wied. Ann. 31. p. 495. 1887.

Die Firma Steeg und Reuter in Bad Homburg hat die Präparate in ganz vortrefflicher Weise hergestellt. Die Breitseiten waren hochpoliert und gestatteteten so zugleich sehr genaue Dickenbestimmungen, wie auch die Beurteilung des gesunden Zustandes des Materiales.

Die Formeln der Theorie. Die Biegung η eines Stabes aus einem rhomboedriscen Kristall von der Länge L , der Breite B , der Dicke D unter der Belastung P ist gegeben durch die Formel

$$(1) \quad \eta = \frac{E P L^3}{4 B D^3},$$

wobei E den *Biegungsmodul* (das Reziproke des Biegungswiderstandes oder sog. Elastizitätskoeffizienten B) bezeichnet. E drückt sich durch die allgemeinen Elastizitätsmoduln

$$s_{11}, s_{33}, s_{44}, s_{12}, s_{13}, s_{14}$$

eines rhomboedriscen Kristalles aus gemäß der Formel:

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = s_{11}(1 - \gamma^2)^2 + s_{33}\gamma^4 + (s_{44} + 2s_{13})\gamma^2(1 - \gamma^2) \\ \quad + 2s_{14}\beta\gamma(3\alpha^2 - \beta^2), \end{array} \right.$$

in der α, β, γ die Richtungskosinus der Längsrichtung des Stäbchens gegen die Kristallachsen bezeichnen.

Für die Drillung τ desselben Stabes durch ein Moment N um die Längsachse gilt im allgemeinen keine ähnlich einfache, einen einzigen Modul enthaltende Formel. Allerdings spielt bei Prismen von einigermaßen gestrecktem Querschnitt ein „*Torsionsmodul*“

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} T = s_{44} + (2(s_{11} - s_{13}) - s_{44})\gamma_2^2 \\ \quad + 4(s_{11} + s_{33} - s_{44} - 2s_{13})\gamma^2\gamma_1^2 \\ \quad + 4s_{14}(\gamma\beta_1 + \beta\gamma_1)(3\alpha\alpha_1 - \beta\beta_1) - \beta_2\gamma_2 \end{array} \right.$$

(unter $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$ und $\alpha_2, \beta_2, \gamma_2$ die Richtungskosinus von B und D verstanden) die hervorragendste Rolle, aber die Drillung hängt hiervon *allein* in Strenge nur dann ab, wenn D/B verschwindend klein ist.

Drei relativ einfache Fälle führen aber zu der Beziehung

$$(4) \quad \tau = T \frac{3 N L}{D^3 B \left(1 + \frac{D}{B} f\right)},$$

wo f konstant ist, sowie die Querschnitte einigermaßen gestreckt sind, D/B z. B. $\leq \frac{1}{3}$ ist, und zwar die Fälle (1), (4), (5) der obigen Zusammenstellung. Dabei gilt für (1) 0°

$$T = s_{44}, \quad f = -0,636,$$

(4) $90^\circ A$

(5) $T = \frac{1}{2}(s_{11} - s_{12}),$

$$f = -\frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2}}{2(s_{11} - s_{12})} \left(1 + 0,510 \frac{4s_{14}^2}{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2} \right),$$

(5) $90^\circ B$

$$T = s_{44},$$

$$f = -\frac{2}{\pi} \frac{\sqrt{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2}}{s_{44}} \left(1 + 0,510 \frac{4s_{14}^2}{2s_{44}(s_{11} - s_{12}) - 4s_{14}^2} \right).$$

Nach diesen Formeln kann man aus Beobachtungen über Biegung die Parameter s_{11} , s_{33} , $s_{44} + 2s_{13}$, s_{14} bestimmen; die Drillung der Gattungen (1), (4), (5) — von denen auch (1) oder (5) ausfallen kann — gestattet eine Berechnung von s_{44} und $s_{11} - s_{12}$, die man am besten durch sukzessive Annäherung ausführt, da die Funktion f nur geringen Einfluß auf τ hat.

Die Beobachtungen. Die Hilfsmittel der Messungen sind an anderer Stelle¹⁾ ausführlich beschrieben, auf die hier nur verwiesen werden mag.

Was die Dimensionen angeht, so wurden die Dicken an 15 Stellen (je fünf auf der Mittellinie und fünf in 1 mm Abstand von den Rändern) gemessen, die Breiten in drei Punkten. Die mittleren Werte, bei denen die auf die Endquerschnitte bezüglichen Messungen nur mit dem halben Gewicht eingeführt sind, finden sich in der folgenden Zusammenstellung unter D und B ; die einzelnen Beobachtungen anzugeben hat bei der geringen Genauigkeit der Endresultate keinen Zweck, — es genüge die Bemerkung, daß die Stäbchen bis auf ca. $\frac{1}{200}$ konstante Dicke und Breite besaßen.

Die benutzte Belastung ist in Grammen angegeben. S bezeichnet das Gewicht der Wagschale, das bei den Biegungsbeobachtungen 11,4, bei den Drillungsbeobachtungen 11,5 g betrug. Der Hebelarm, an dem das drillende Moment angriff, war = 36,9 mm.

1) W. Voigt, Pogg. Ann. Ergänzbd. 7. p. 189. 1875; Wied. Ann. 31. p. 475. 1887.

Bei der Biegung betrug die an der Skala abgelesene Einheit 0,000688 mm; bei der Drillung war der Abstand der Skala von der Drehachse 2275 mm.

Die angegebenen Senkungen σ und Drillungen τ sind Mittel aus je 3—5 Ablesungen, die stets äußerst genau übereinstimmen; die zwei aufgeführten Zahlen beziehen sich bei den Biegungen auf umgekehrte Lagen des Stäbchens, bei den Drillungen auf Befestigung des einen oder des anderen Stäbchenendes.

Die Eindrückung der Schneiden σ_0 bei der Biegung ist jederzeit durch Kombination von zwei Beobachtungen mit verschiedenen Längen erhalten. Bei mehreren gleichartigen Stäbchen ist der mittlere Wert der an ihnen erhaltenen Zahlen schließlich in Rechnung gesetzt, da die Individualität der Stäbchen bei diesen Bestimmungen viel weniger zur Wirkung kommt, als Zufälligkeiten.

Von den Resultaten ist eine nicht geringe Zahl verworfen worden, wenn die Stäbchen entweder durch ihr Aussehen oder auffallend geringen elastischen oder Festigkeitswiderstand nach ihrer Substanz verdächtig erschienen.

Da alle Fehlerquellen in der Substanz dahin wirken, die Deformationen zu vergrößern, so ist bei der Bildung der Mittelwerte aus den zwei η oder τ , die sich auf dasselbe Stäbchen beziehen, der größere stets nur mit dem halben Gewicht eingeführt.

Biegungen.

$$\begin{aligned} 0^\circ. \quad & \text{Nr. 3. } D = 0,718, \quad B = 4,61, \quad P = S + 50. \\ & L = 21, \quad \sigma = 6,27; 6,03, \quad \sigma_0 = 0,60, \quad \eta = 5,52. \\ & \qquad \qquad \qquad E = 4,47 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Nr. 5. } D = 0,709, \quad B = 4,59, \quad P = S + 50. \\ & L = 20, \quad \sigma = 5,50; 5,46, \quad \sigma_0 = 0,60, \quad \eta = 4,87. \\ & \qquad \qquad \qquad E = 4,46 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Nr. 6. } D = 0,708, \quad B = 4,61, \quad P = S + 100. \\ & L = 18, \quad \sigma = 6,77; 7,07, \quad \sigma_0 = 0,82, \quad \eta = 6,05. \\ & \qquad \qquad \qquad E = 4,20 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Nr. 7. } D = 0,702, \quad B = 4,60, \quad P = S + 50. \\ & L = 18, \quad \sigma = 4,00; 4,20, \quad \sigma_0 = 0,60, \quad \eta = 3,47. \\ & \qquad \qquad \qquad E = 4,24 \cdot 10^{-9}. \end{aligned}$$

$$P = S + 100.$$

$$L = 18, \quad \sigma = 7,37; 7,24, \quad \sigma_0 = 0,82, \quad \eta = 6,46.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 3,09; 3,20, \quad E = 4,36 \cdot 10^{-8}.$$

$$E_0 = 4,35 \cdot 10^{-8}, \quad E = 0,230 \cdot 10^8.$$

$$+45^\circ. \quad \text{Nr. 1. } D = 0,549, \quad B = 4,35, \quad P = S + 50.$$

$$L = 19, \quad \sigma = 10,40; 10,72, \quad \sigma_0 = 0,92, \quad \eta = 9,56.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 3,87; 4,20, \quad E = 4,50 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{Nr. 2. } D = 0,549, \quad B = 4,39, \quad P = S + 50.$$

$$L = 18, \quad \sigma = 9,28; 9,22, \quad \sigma_0 = 0,92, \quad \eta = 8,32.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 4,00; 4,10, \quad E = 4,64 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{Nr. 3. } D = 0,552, \quad B = 4,37, \quad P = S + 50.$$

$$L = 15, \quad \sigma = 5,70; 5,78, \quad \sigma_0 = 0,92, \quad \eta = 4,80.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 4,00; 4,10, \quad E = 4,68 \cdot 10^{-8}.$$

$$E_{+45} = 4,59 \cdot 10^{-8}, \quad E_{-45} = 0,218 \cdot 10^8.$$

Der Beobachtung an Stäbchen 3 ist wegen dessen geringer Länge und demgemäß geringeren Genauigkeit nur das halbe Gewicht gegeben.

$$-45^\circ. \quad \text{Nr. 2. } D = 0,802, \quad B = 4,58, \quad P = S + 100.$$

$$L = 22, \quad \sigma = 10,93; 10,60, \quad \sigma_0 = 0,82, \quad \eta = 9,90.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 2,62; 2,80, \quad E = 5,43 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{Nr. 3. } D = 0,572, \quad B = 4,32, \quad P = S + 50.$$

$$L = 21, \quad \sigma = 14,77; 14,63, \quad \sigma_0 = 0,72, \quad \eta = 13,86.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 4,10; 4,10, \quad E = 5,30 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{Nr. 4. } D = 0,576, \quad B = 4,31, \quad P = S + 50.$$

$$L = 18, \quad \sigma = 9,35; 9,28, \quad \sigma_0 = 0,72, \quad \eta = 8,48.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 3,80; 4,02, \quad E = 5,37 \cdot 10^{-8}.$$

$$E_{-45} = 5,37 \cdot 10^{-8}, \quad E_{+45} = 0,187 \cdot 10^8.$$

$$90^\circ \text{ A. } \quad \text{Nr. 4. } D = 0,575, \quad B = 5,01, \quad P = S + 50.$$

$$L = 18, \quad \sigma = 6,46; 6,75, \quad \sigma_0 = 0,66, \quad \eta = 5,89.$$

$$L = 13, \quad \sigma = 2,75; 2,90, \quad E = 4,31 \cdot 10^{-8}.$$

Nr. 5. $D = 0,576$, $B = 5,04$, $P = S + 50$.

$L = 18$, $\sigma = 6,40$; $6,23$, $\sigma_0 = 0,66$, $\eta = 5,63$.

$L = 13$, $\sigma = 3,01$; $2,83$.

$$E = 4,17 \cdot 10^{-8}.$$

90° B. Nr. 4. $D = 0,800$, $B = 4,21$, $P = S + 100$.

$L = 20$, $\sigma = 7,22$; $7,42$, $\sigma_0 = 0,68$, $\eta = 6,61$.

$L = 13$, $\sigma = 2,42$; $2,48$.

$$E = 4,40 \cdot 10^{-8}.$$

Nr. 5. $D = 0,798$, $B = 4,19$, $P = S + 100$.

$L = 20$, $\sigma = 7,32$; $7,18$, $\sigma_0 = 0,68$, $\eta = 6,55$.

$L = 13$, $\sigma = 2,52$; $2,58$.

$$E = 4,30 \cdot 10^{-8}.$$

$$\underline{E_{90} = 4,33 \cdot 10^{-8}, \quad E_{00} = 0,231 \cdot 10^8.}$$

Die Stäbchen 90° B erschienen etwas unreiner im Material als 90° A; deshalb sind die an ihnen erhaltenen Zahlen wiederum beim Mittel nur mit halbem Gewicht berücksichtigt.

Von den erhaltenen Zahlen halte ich die für 0° gemäß dem im ganzen gesunden Material für relativ zuverlässig, die für die übrigen Gattungen mögen wegen der Störungen um einige Prozent zu groß sein, doch mag eine Korrektur, als immerhin willkürlich, unterbleiben.

Die Werte der Biegungsmoduln E bestimmen nach (2) folgende Elastizitätsmoduln

$$s_{11} = 4,33 \cdot 10^{-8}, \quad s_{33} = 4,35 \cdot 10^{-8},$$

$$s_{44} + 2s_{13} = 11,24 \cdot 10^{-8}, \quad s_{14} = 0,78 \cdot 10^{-8}.$$

Für *Bergkristall* fand sich

$$s_{11} = 12,73 \cdot 10^{-8}, \quad s_{33} = 9,71 \cdot 10^{-8},$$

$$s_{44} + 2s_{13} = 16,69 \cdot 10^{-8}, \quad s_{14} = -4,23 \cdot 10^{-8};$$

Eisenglanz hat also erheblich kleinere Moduln und somit größere elastische Widerstände als Bergkristall — was einigermaßen unerwartet ist. Es sei übrigens daran erinnert, daß auch Pyrit ganz besonders kleine Moduln aufwies.

Drillungen.

0°. Nr. 5. $D = 0,709$, $B = 4,59$, $P = S + 10$.

$L = 16,55$, $\tau = 14,60$; $14,65$.

$$T = 11,53 \cdot 10^{-8}.$$

$$\begin{aligned} \text{Nr. 6. } D &= 0,708, B = 4,61, P = S + 10. \\ L &= 15,60, \quad \tau = 13,65; 13,70. \quad T = 11,37 \cdot 10^{-8}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nr. 7. } D &= 0,702, B = 4,60, P = S + 10. \\ L &= 15,37, \quad \tau = 14,10; 14,20. \quad T = 11,69 \cdot 10^{-8}. \\ T_0 &= 11,55 \cdot 10^{-8}, \quad T_0 = 0,0867 \cdot 10^8. \end{aligned}$$

Daß diese Zahlen so gut übereinstimmen, zeigt (in Übereinstimmung mit dem Aussehen der Stäbchen); daß das Material derselben ein sehr gutes ist; sie stammen aus dem von Hrn. Brögger erhaltenen Kristall. Die Zahlen für den Biegungsmodul sind nicht ganz so sicher; es dürfte dies an der schwierigen genau zu bestimmenden Eindrückung der Lagerschneiden liegen. Die aus dem Bäckströmschen Kristall stammenden Stäbchen 1—4 hielten sämtlich das mit $P = S + 10$ ausgeübte Moment nicht aus, was mit ihrem unreineren Aussehen übereinstimmt.

$$\begin{aligned} 90^\circ A. \quad \text{Nr. 1. } D &= 0,779, B = 5,04, P = S + 20. \\ L &= 13,64, \quad \tau = 10,90; 10,95, \quad \bar{\tau} = 10,91. \\ & \quad T = 10,78 \cdot 10^{-8}. \\ \text{Nr. 3. } D &= 0,781, B = 5,01, P = S + 20. \\ L &= 14,62, \quad \tau = 11,60; 11,50, \quad \bar{\tau} = 11,58. \\ & \quad T = 10,54 \cdot 10^{-8}. \\ T_{90A} &= 10,66 \cdot 10^{-8}, \quad T_{90A} = 0,0939 \cdot 10^8. \end{aligned}$$

Die mit 1 und 3 bezeichneten Stäbchen sind dieselben, die nach Abschleifung auf die Dicke von ca. 0,575 mm zu Biegungsbeobachtungen verwendet und als Nr. 4 und 5 in der Zusammenstellung p. 135 u. 136 aufgeführt sind. Ihr Aussehen gestattet den mit ihnen erhaltenen Zahlen einiges Vertrauen entgegenzubringen, obgleich natürlich eine größere Zahl von Beobachtungen die Sicherheit vergrößern würde. Die Stäbchen auch in dem dünneren Zustande zu drillen, erschien aber bei der Gefährdung, die sie beim Einsetzen in den Apparat und beim Zentrieren erfahren, bedenklich. Ein drittes Stäbchen $90^\circ A$ Nr. 2 gestattete zwar eine Ablesung bei Drillung mit $P = S + 20$, zerbrach aber bei der zweiten offenbar infolge innerer Störungen. Aus dieser Beobachtung würde sich $T = 13,2 \cdot 10^{-8}$ berechnen; man sieht aus der Abweichung von den vorstehenden Zahlen, wie groß der Einfluß einer Störung in der Kristallsubstanz sein kann. Demgemäß können

auch die oben angegebenen Werte immerhin um einige Prozent zu groß sein.

$$90^\circ B. \quad \text{Nr. 1. } D = 0,798, \quad B = 4,21, \quad P = S + 10. \\ L = 15,90, \quad \tau = 16,15; \quad 16,70, \quad \bar{\tau} = 16,29. \\ T = 12,18 \cdot 10^{-8}.$$

$$\text{Nr. 3. } D = 0,796, \quad B = 4,19, \quad P = S + 10. \\ L = 16,04, \quad \tau = 11,52; \quad 11,24, \quad \bar{\tau} = 11,91. \\ T = 12,21 \cdot 10^{-8}. \\ T_{90B} = 12,17 \cdot 10^{-8}, \quad T_{0B} = 0,0822 \cdot 10^8.$$

Ein Stäbchen $90^\circ B$ Nr. 2 und das oben angeführte Nr. 3 waren in größerer Länge beobachtet worden, wobei jedes neue Ende eine größere Störung in der Substanz — eine Strecke, die keine Politur annahm — zeigte. Dementsprechend ergaben die Drillungsbeobachtungen enorm vergrößerte Moduln, nämlich rund $14,8$ und $15,4 \cdot 10^{-8}$. Von Stäbchen Nr. 3 brach bei dieser Beobachtung das gestörte Ende ab, und die Wiederholung der Messung lieferte nun den oben angegebenen Wert $12,17 \cdot 10^{-8}$. Analoges geschah mit Nr. 1 gleich beim Beginn der Messung. Aber die beiden oben für $90^\circ B$ angegebenen Werte sind trotz der guten inneren Übereinstimmung immer noch einigermaßen verdächtig, einmal wegen des Aussehens der Stäbchen, dann wegen der Abweichung von den mit der (im Material ausgezeichneten) Gattung 0° erhaltenen, um ca. 5 Proz. kleineren Zahlen, die nach der Theorie den von $90^\circ B$ gegebenen gleich sein sollten. Ich erachte daher das Gewicht der an letzteren Stäbchen erhaltenen Zahlen als geringer und gebe den an den ersteren gewonnenen bei der Berechnung von s_{44} das doppelte Gewicht.

So gelange ich zu den Zahlen

$$2(s_{11} - s_{12}) = 10,66 \cdot 10^{-8}, \quad s_{44} = 11,70 \cdot 10^{-8}.$$

Für Bergkristall fand ich

$$2(s_{11} - s_{12}) = 19,67 \cdot 10^{-8}, \quad s_{44} = 28,73 \cdot 10^{-8},$$

also wiederum erheblich größer.

Folgerungen. Die Kombination dieser Zahlen mit den p. 136 angegebenen liefert schließlich die folgenden Modulwerte

$$s_{11} = 4,83 \cdot 10^{-8}, \quad s_{33} = 4,35 \cdot 10^{-8}, \quad s_{44} = 11,70 \cdot 10^{-8}, \\ s_{12} = -1,00 \cdot 10^{-8}, \quad s_{13} = -0,23 \cdot 10^{-8}, \quad s_{14} = +0,78 \cdot 10^{-8},$$

bei denen aber kaum $0,05 \cdot 10^{-8}$ sicher sein dürfte. Nach dem negativen Vorzeichen von s_{12} und s_{13} erleiden Stäbe von Eisenglanz, deren Längsrichtungen einer der oben festgelegten Koordinatenachsen parallel sind, bei Längszug eine Querkontraktion, verhalten sich also darin analog den bekannten isotropen Körpern oder regelmäßig. Für das gegenteilige Verhalten geben bekanntlich Pyrit und Natriumchlorat Beispiele.

Bei allseitig gleichem Druck p verkürzt sich die Längeneinheit parallel der X - und der Y -Achse um einen Betrag $s_1 p$, wobei

$$s_1 = s_{11} + s_{12} + s_{13} = 3,10 \cdot 10^{-8};$$

parallel der Z -Achse um $s_2 p$, wobei

$$s_2 = 2 s_{13} + s_{33} = 3,89 \cdot 10^{-8}.$$

Der Modul s der kubischen Kompression ist

$$s = 2 s_1 + s_2 = 10,09 \cdot 10^{-8}.$$

Die Elastizitätskonstanten c_{hh} eines rhomboedrischen Kristalles sind mit seinen Moduln s_{hk} durch die symmetrischen Formeln verbunden:

$$a) \quad c_{11} s_{11} + c_{12} s_{12} + c_{13} s_{13} + c_{14} s_{14} = 1,$$

$$b) \quad c_{12} s_{11} + c_{11} s_{12} + c_{13} s_{13} - c_{14} s_{14} = 0,$$

$$c) \quad 2 c_{13} s_{13} + c_{33} s_{33} = 1,$$

$$d) \quad c_{13} (s_{11} + s_{12}) + c_{33} s_{13} = 0,$$

$$e) \quad 2 c_{14} s_{14} + c_{44} s_{44} = 1,$$

$$f) \quad c_{14} (s_{11} - s_{12}) + c_{44} s_{14} = 0.$$

Aus c) und d) folgt

$$c_{13} = -\frac{s_{13}}{N_1}, \quad s_{33} = \frac{s_{11} + s_{12}}{N_1}, \quad N_1 = s_{33} (s_{11} + s_{12}) - 2 s_{13}^2,$$

aus e) und f)

$$c_{14} = -\frac{s_{14}}{N_2}, \quad s_{44} = \frac{s_{11} - s_{12}}{N_2}, \quad N_2 = s_{44} (s_{11} - s_{12}) - 2 s_{14}^2,$$

aus a) und b)

$$c_{11} + c_{12} = \frac{s_{33}}{N_1}, \quad c_{11} - c_{12} = \frac{s_{44}}{N_2}.$$

Demgemäß erhält man für Eisenglanz folgende Zahlenwerte der Elastizitätskonstanten

$$c_{11} = 24,7 \cdot 10^6, \quad c_{33} = 23,2 \cdot 10^6, \quad c_{44} = 8,7 \cdot 10^6,$$

$$c_{12} = 5,6 \cdot 10^6, \quad c_{13} = 1,6 \cdot 10^6, \quad c_{14} = -1,3 \cdot 10^6.$$

Hierbei sind die Einheiten Drucke von 1 g pro 1 mm².

Wegen der komplizierten Beziehungen zwischen den Elastizitätsmoduln und Elastizitätskonstanten sind die letzteren Größen ganz erheblich unsicherer bestimmt, als die ersten. Es ist demgemäß gewagt, aus den vorstehenden Zahlen weitgehende Schlüsse zu ziehen. Immerhin darf man behaupten, daß die beiden Relationen

$$c_{11} = 3 c_{12}, \quad c_{13} = c_{44},$$

welche die molekulare Theorie der Elastizität bei Annahme ungerichteter Kräfte ergibt, auch bei Eisenglanz bestimmt nicht erfüllt sind.

Göttingen, den 4. November 1906.

(Eingegangen 8. November 1906.)

**8. Über den Einfluß transversaler Magnetisierung
auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle
(nach gemeinsam mit Hrn. Dr. Franz Weidert
ausgeführten Versuchen);
von Leo Grunmach.**

(Im Auszuge vom Verfasser vorgetragen in der Sitzung vom 17. September der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Stuttgart 1906.)¹⁾

Einleitung.

Seitdem W. Thomson²⁾ gezeigt hat, daß der elektrische Widerstand von Eisenstäben durch Magnetisierung derselben geändert wird, ist der Einfluß der Magnetisierung auf die elektrische Leitungsfähigkeit der Metalle häufig Gegenstand von Experimentaluntersuchungen gewesen³⁾, die indessen — wenn man von den ausgedehnten sorgfältigen Versuchen absieht, die sich auf Wismut beziehen und einen gewissen Abschluß erreicht haben — bisher zu einwandfreien sicheren Ergebnissen nicht geführt haben. Dies kommt wohl in erster Linie daher, daß es sich hier meist um außerordentlich kleine Widerstandsänderungen handelt, die nur bei Anwendung sehr verfeinerter Messungsmethoden beobachtet und leicht durch fremde äußere

1) L. Grunmach, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. 8. p. 359. 1906; Phys. Zeitschr. 7. p. 729. 1906.

2) W. Thomson, Trans. Roy. Soc. Febr. 1856; Math. and Phys. Papers 2. p. 307. 1894.

3) Eine recht vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten findet sich in Winkelmanns Handb. d. Physik, 2. Aufl. (1905), 4. p. 361 u. 5. p. 459, aus der folgende speziell auf unsere Untersuchung (transversale Magnetisierung) bezüglichen besonders hervor gehoben seien: E. Beetz, Pogg. Ann. 128. p. 202. 1866; Adams, Phil. Mag. (5) 1. p. 153. 1876; De Lucchi, Atti del R. Ist. Ven. 8. p. 17. 1882; v. Ettinghausen, Wien. Ber. 95. p. 714. 1887; D. Goldhammer, Wied. Ann. 31. p. 360. 1887 u. 36. p. 804. 1889; Ph. Lenard, Wied. Ann. 39. p. 636. 1890; Th. des Coudres, Verb. Berl. Physik. Gesellsch. 10. p. 50. 1891; A. Garbasso, Atti di Torino 27. p. 839. 1891; Naturw. Rundschau 6. p. 637. 1891; M. Cantone, Atti Acc. Linc. (5) 1. (1) p. 424. 1892 u. (2) p. 119 u. 277. 1892.

Einflüsse, besonders durch die infolge von Temperaturänderungen bedingten Widerstandsänderungen verdeckt werden können. So erklärt es sich auch, daß die Resultate einzelner Autoren bisweilen einander geradezu widersprechen. Mit Sicherheit ist bisher ein Einfluß der Magnetisierung auf die Leitungsfähigkeit nur noch bei den stark magnetischen Metallen, sowie bei Antimon und Tellur gefunden worden; die wenigen Autoren, die ihre Messungen auch auf andere Metalle ausdehnten, konnten für diese, da sie sich nur der Wheatstoneschen Brückenordnung bedienten, meßbare Widerstandsänderungen bei transversaler Magnetisierung nicht nachweisen. Für die Elektronentheorie ist aber die sichere Kenntnis der Widerstandsänderungen verschiedener Metalle im magnetischen Felde von großer Bedeutung.

Montierung der untersuchten Drähte.

In der vorliegenden Arbeit gelangten nun folgende als möglichst rein bezogene Metalle zu eingehender Untersuchung: Silber, Platin, Tantal, Kadmium, Zinn, Gold, Palladium, Zink, Kupfer, Blei, Kobalt, Nickel und Eisen verschiedener Sorte; sie kamen in Form dünner Drähte (0,05 bis 0,3 mm) zur Verwendung. Anfänglich wurden dieselben, nach Art der Lenardschen Spiralen, nach zweimaligem Durchziehen durch dickes Kollodium als bifilare Flachspiralen mit Hilfe von Wachs zwischen dünne Glimmerblättchen eingebettet; die Drahtenden waren an zwei auf einer Hartgummiplatte befestigten Kupferstreifen angeschraubt. Es zeigte sich jedoch bald, daß sich bei dieser Montierung Schwankungen der Temperatur, wie sie schon durch leise Luftbewegungen hervorgerufen werden, bei der hohen Empfindlichkeit der nachher zu beschreibenden Messungsmethode sofort störend bemerkbar machten und eine genaue Messung vereitelten. Auch wenn man die Metallspiralen, ebenso wie die Magnetpole, zwischen denen sie sich befanden, vollständig mit Watte umhüllte, wurde diese durch Schwankungen der Lufttemperatur bewirkte Störung nur teilweise beseitigt, ja, es machte sich dann noch die weitere Fehlerquelle störend bemerkbar, daß von dem Magnet aus durch die immerhin etwas leitende Baumwolle Stromschleifen in die Meßanordnung gelangten, die die Größe des durch die

Magnetisierung bewirkten Galvanometeraussschlages beeinflussten (vgl. später p. 149). Deshalb wurden die Glimmerplatten durch Hartgummiplatten ersetzt, die infolge ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit einen geeigneten Schutz gegen rasche, unregelmäßige Temperaturschwankungen boten. Der störende Einfluß, den die unvermeidliche *gleichmäßige* Änderung der Temperatur ausübte, wurde durch die besondere, später zu beschreibende Methode der Messung eliminiert. Allerdings hatten die so gewickelten Spiralen nunmehr eine größere Dicke, als die zwischen Glimmer gewickelten, und demgemäß konnte nicht mehr mit so geringem Polabstand, also auch nicht mit der höchsten Feldstärke gearbeitet werden.

Fig. 1 erläutert die Art der schließlich bei den dickeren Drähten angewandten Montierung. In eine quadratische Hartgummiplatte von 42 mm Seitenlänge und 1,5 mm Dicke wurden an zwei gegenüberliegenden Seiten, 5 mm vom Rande entfernt und parallel zu diesem, 5 mm breite und 0,5 mm tiefe Rillen eingefräst und in diese Kupferstreifen von 5 mm Breite und 0,5 mm Dicke mittels Siegelack eingekittet. Dann wurde zwischen den letzteren eine dünne Wachsschicht ausgebreitet, auf dieser der mehrfach durch Kollodium gezogene und so isolierte Draht als flache bifilare Spirale aufgewickelt und die beiden Enden desselben, je nach dem Material, mittels Weichlot oder Woodscher Legierung an die Kupferstreifen angelötet. Nachdem dann die fertige Spirale nebst den Lötstellen nochmals mit geschmolzenem Wachs überstrichen war, so daß der Draht vollkommen zwischen Wachs eingebettet lag, wurde, unter Zwischenlage schmalere, dünner Kartonstreifchen an den Rändern, eine zweite, gleichgroße und ebenfalls 1,5 mm dicke Hartgummiplatte mit Syndetikon aufgekittet. Das Ganze blieb dann mehrere Tage bis zum völligen Austrocknen unter Pressung.



Fig. 1.

Bei den Drähten von 0,1 und 0,05 mm Dicke erwies sich eine etwas andere, durch Fig. 2 dargestellte Montierung als vorteilhafter. Ein dünnes Glimmerblättchen von 16 mm Breite und 18 mm Länge wurde auf den beiden Längsseiten mittels

einer Feile mit feinen Einkerbungen versehen und mit dem betreffenden Draht bewickelt. Eine Isolation durch Kollodium war in diesem Falle nicht nötig, weil die Windungen des Drahtes durch die Einkerbungen sicher in ihrer Lage gehalten und vor gegenseitiger Berührung geschützt wurden. Um ein Zurückspringen des aufgewickelten Drahtes zu verhindern, waren die Enden durch zwei feine Löcher am Rande des Glimmerblättchens gesteckt. Das bewickelte Blättchen wurde sodann beiderseits mit geschmolzenem Siegelack überzogen und in der aus der Figur ersichtlichen Weise zwischen den beiden Kupferschienen auf der unteren Hartgummiplatte mit Siegelack festgekittet. Nachdem dann die freien Drahtenden mit



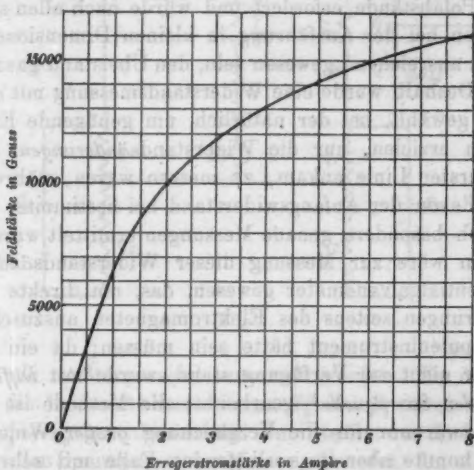
Fig. 2.

den Kupferschienen verlötet waren, wurden rings um die Platte an den Rändern mit Siegelack schmale Kartonstreifen aufgekittet, deren Oberfläche ebenfalls dünn mit Siegelack bestrichen, die zweite Hartgummiplatte aufgelegt und das Ganze zwischen zwei dicken Spiegelplatten unter Druck langsam erwärmt, bis der Siegelack vollkommen geschmolzen war und der Überschuß desselben zwischen den beiden Hartgummiplatten hervorquoll. Die Pressung wurde erst nach dem vollkommenen Erkalten aufgehoben. Widerstandsmessungen vor und nach dem Zukitten lieferten die Kontrolle, daß kein Reißen oder Verschieben der Drähte eingetreten war. Auf diese Weise waren die dünnen Drähte vollkommen in Siegelack eingebettet, so daß auch jegliche Deformation derselben ausgeschlossen war. Bei den stark magnetischen Metallen ist diese Sicherung der Lage natürlich von höchster Wichtigkeit. Die Dicke der nach Fig. 1 oder 2 hergestellten Präparate betrug 3,5 bis 4 mm.

Versuchsanordnung und Messungsmethode.

Als *Elektromagnet* kam bei den ersten vom Verfasser gemeinsam mit Hrn. Ingenieur Erwin Strunz vor mehreren Jahren bereits begonnenen, aber inzwischen unterbrochenen Versuchen der Ruhmkorffsche, bei den Hauptversuchen jedoch der Du Boissche *kleine Halbringelektromagnet* zur Ver-

wendung, den Hr. Kollege Du Bois uns für diese Versuche freundlichst zur Verfügung stellte. Die Polschuhe hatten die Form abgestumpfter Kegel mit etwa 16 mm Durchmesser der flachen Endflächen. Der Abstand derselben betrug 5,0 mm. Genau in der Mitte zwischen den Polflächen, also durch Luft (bisweilen auch durch dazwischen geschobene größere Glimmerblätter) von ihnen getrennt, wurden die vorhin beschriebenen Spiralen mittels eines geeigneten starken Halters senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien unverrückbar aufgestellt.



Kurve für die Feldstärke des Halbringmagneten bei 5 mm Polabstand, gemessen mit Wismutspirale Nr. 143.

Fig. 3.

Um nicht für jede einzelne Messungsreihe während des Verlaufes derselben die Feldstärke besonders bestimmen zu müssen, wurde durch mehrere gut übereinstimmende Messungsreihen mittels einer Wismutspirale die Abhängigkeit der Feldstärke von der Erregerstromstärke (vgl. die obenstehende Kurve, Fig. 3) bestimmt, so daß immer nur die letztere (mit einem Präzisionsampèremeter von Siemens & Halske) beobachtet zu werden brauchte.

Die Messung der Widerstandsänderungen erfolgte ursprünglich nach der Wheatstoneschen Brückenordnung mit Uni-

versalrheostat und Spiegelgalvanometer. Diese Messungsmethode mußte indessen bald aufgegeben werden, erstens, weil sie keine genügende Empfindlichkeit lieferte, und zweitens, weil das Abgleichen zu lange Zeit erforderte, so daß sich inzwischen die Temperatur des Drahtes und mithin auch sein Widerstand zu stark änderte; z. B. machte sich die Temperaturänderung infolge der im Magneten entwickelten Stromwärme bei den hohen Feldstärken schon etwa 20 Sekunden nach seiner Erregung bemerkbar. Die Anwendung von Flüssigkeitsbädern hätte aber zu große Polabstände erfordert und würde nach allen späteren Erfahrungen bei der Ausführung in kleinen Dimensionen wohl auch nicht ausreichend gewesen sein, den Übelstand ganz zu beseitigen. Deshalb wurde eine Widerstandsmessung mit direktem Ausschlag gewählt, bei der natürlich, um genügende Empfindlichkeit zu erzielen, nur die Widerstandsänderungen, auf die es ja in erster Linie ankam, zu messen waren, während unabhängig davon der Anfangswiderstand bei bestimmter Temperatur durch besondere genaue Messungen ermittelt wurde. Am bequemsten wäre zur Messung dieser Widerstandsänderungen ein Differentialgalvanometer gewesen, das, um direkte magnetische Störungen seitens des Elektromagneten auszuschließen, ein Drehspulensinstrument hätte sein müssen; da ein solches aber leider nicht zur Verfügung stand, wurde mit *Differentialschaltung der Stromquelle*¹⁾ gearbeitet; die Methode ist im allgemeinen zwar nur für die Vergleichung großer Widerstände geeignet, konnte aber im vorliegenden Falle mit sehr gutem Erfolg angewandt werden, weil es sich hier ja um die Bestimmung der Änderung des Widerstandes, nicht direkt um die Bestimmung seines absoluten Wertes handelte.

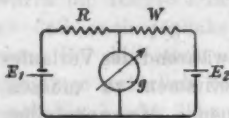


Fig. 4.

Das Grundprinzip der Methode ist durch das Schema der Fig. 4 dargestellt; E_1 und E_2 seien zwei gleiche Elektrizitätsquellen; der zu untersuchende Widerstand W wird durch den Rheostatenwiderstand R solange abgeglichen, bis das Galvanometer g keinen Ausschlag mehr zeigt.

1) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 10. Aufl. 1905. p. 419.

Die von uns angewandte und durch Fig. 5 dargestellte Schaltung ist eine Erweiterung der vorigen und zur Messung kleiner Widerstandsänderungen außerordentlich geeignet. Wegen der Kleinheit der Widerstände der zu untersuchenden Spiralen (meistens nur einige Ohm) konnte für E_1 und E_2 natürlich nicht die volle Spannung eines Elementes zur Anwendung kommen,

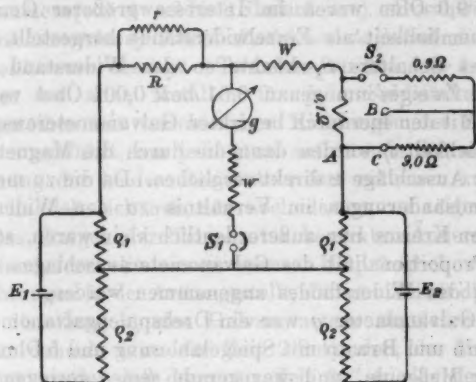


Fig. 5.

sondern sie mußte passend unterteilt werden. Zu dem Zweck wurden die beiden Akkumulatoren E_1 und E_2 durch die Widerstände $\rho_1 + \rho_2$ geschlossen und nur die an den Enden von ρ_1 herrschenden Spannungen zur Messung benutzt. Im allgemeinen betragen die Widerstände ρ_1 1 oder 2 Ohm, ρ_2 50 Ohm.

Ferner wurde zur feineren Abgleichung gegen den zu untersuchenden Draht W an die Klemmen des Stöpselrheostaten R ein bis 100000 Ohm gehender Kurbelrheostat r angelegt, da bei der hohen Empfindlichkeit der ganzen Anordnung eine Änderung von nur 0,1 Ohm in R schon Ausschläge des Galvanometers weit über die ganze Skala bewirkte.

Wie schon erwähnt, sollten die durch die Magnetisierung hervorgerufenen Änderungen des Widerstandes von W unmittelbar aus dem Ausschlag des Galvanometers entnommen werden. Zu diesem Zwecke wurde von Fall zu Fall durch den Versuch bestimmt, welcher Ausschlag des Galvanometers durch eine bekannte (0,01, bez. 0,001 Ohm) Widerstandsänderung in dem

den zu untersuchenden Draht W enthaltenden Zweige hervorgerufen wurde. Deshalb befand sich in diesem Zweige ein Normalwiderstand von 0,1 Ohm, dem mittels des Quecksilberschalters S_2 entweder 0,9 oder 0,9 + 9,0 Ohm parallel geschaltet werden konnten, je nachdem die Klemme A mit B oder mit C verbunden wurde. Die beiden Widerstände 0,9 und 9,0 Ohm waren im Interesse größerer Genauigkeit und Bequemlichkeit als Einzelwiderstände hergestellt. Durch Öffnen des Schalters S_2 konnte so der Widerstand des betreffenden Zweiges um genau 0,01 bez. 0,001 Ohm vergrößert werden. Mit den hierdurch bewirkten Galvanometerausschlägen (Empfindlichkeit ϵ) wurden dann die durch die Magnetisierung bewirkten Ausschläge α direkt verglichen. Da die zu messenden Widerstandsänderungen im Verhältnis zu den Widerständen des ganzen Kreises nur außerordentlich klein waren, so konnte einfach Proportionalität des Galvanometerausschlages mit der Änderung des Widerstandes angenommen werden.

Das Galvanometer g war ein Drehspulengalvanometer von Hartmann und Braun mit Spiegelablesung und 5 Ohm Widerstand der Meßspule, und war gerade seines geringen Widerstandes wegen für diese Schaltung vorzüglich geeignet. Um bei der Messung kleiner Widerstände keine zu starke Dämpfung zu erhalten, konnte dem Galvanometer ein passender Widerstand w vorgeschaltet werden. Der in dem Galvanometerkreis liegende Schalter S_1 war ebenfalls ein Quecksilberschalter.

Auf diese Weise ließen sich, wie aus den weiter unten mitzuteilenden Versuchsergebnissen zu ersehen ist, die Widerstandsänderungen sehr sicher bestimmen.

Auf das sorgfältigste war dafür gesorgt, daß ein Übertritt von Stromschleifen aus der Starkstromleitung des Magneten in die Meßanordnung nicht stattfindet. Deshalb waren alle mit der Starkstromleitung in Verbindung stehenden Teile, also der Elektromagnet, Regulierwiderstände, Schalter, Ampèremeter etc., sowie auch die in der Nähe des Magneten befindlichen Teile der Meßanordnung vom Erdboden durch Hartgummi- und Glasunterlagen isoliert. Wurde diese Vorsichtsmaßregel nicht beachtet, so zeigte das Galvanometer stets eine Änderung seiner Einstellung, sobald man die Pole der Starkstromleitung miteinander vertauschte, ohne daß deshalb der Magnet erregt zu

sein brauchte, und es ergaben demgemäß die Messungen der Widerstandsänderungen je nach der Erregungsrichtung etwas verschiedene Werte, bez. wenn man die Metallspiralen enthaltenden Ebonitplatten ganz aus dem Magnetfelde entfernt hatte, so ergaben sich bei Erregung des Magneten im einen oder anderen Sinne gleichgroße, entgegengesetzte Ausschläge des Galvanometers (von etwa 2 bis 3 Skalenteilen). Durch die Isolation der Versuchsanordnung vom Erdboden wurde jedoch diese Fehlerquelle vollkommen beseitigt. Trotzdem wurden bei den Hauptversuchen bei allen Metallen für jede Feldstärke je zwei Messungsreihen mit verschiedenen Richtungen des Erregungsstromes ausgeführt, um jede etwa auftretende Störung an der Abweichung der beiden Resultate sofort erkennen zu können.

Es handelt sich nun nur noch darum, zu zeigen, wie die durch das Steigen der Temperatur bewirkten Änderungen des Widerstandes zu eliminieren waren. Ursprünglich wurden die Beobachtungen in der Art angestellt, daß zur Zeit 0 die momentane Nullstellung n_0 des Galvanometers abgelesen und unmittelbar danach, etwa zur Zeit 2 Sekunden, der Magnet eingeschaltet wurde, daß dann zur Zeit 30" wieder der Stand n des Galvanometers abgelesen, der Magnet sofort wieder ausgeschaltet wurde und zur Zeit 1' wieder die Ablesung der in der Zwischenzeit weitergewanderten Nullage des Galvanometers erfolgte. Die Differenz der zweiten Galvanometerablesung n gegen das Mittel der beiden Nullagen ergab dann den eigentlichen Ausschlag. Es zeigte sich jedoch bald, daß diese Art der Beobachtung bei den im Verhältnis zum Fortschreiten der Nullage kleinen Ausschlägen nicht zulässig war, weil sie auf der nicht zutreffenden Voraussetzung beruhte, daß die Änderung der Temperatur, also auch des Widerstandes bei unerregtem Feld eine lineare Funktion der Zeit wäre. Tatsächlich war nämlich die Zunahme der Temperatur mit der Zeit meistens eine beschleunigte. Deshalb wurde derart verfahren, daß der Magnet immer in Zwischenräumen von einer halben Minute wechselweise erregt und wieder ausgeschaltet und ebenso dazwischen der Stand des Galvanometers genau von halber zu halber Minute abgelesen wurde. Man erhielt so für jede volle Minute den Stand n_0 des Galvanometers, der dem Widerstande des Drahtes im unerregten Felde entsprach, und genau da-

zwischen, zu den *halben* Minuten, den dem Widerstand im erregten Felde entsprechenden Stand n . Die so abgelesenen Werte von n_0 wurden dann als Funktion der Zeit in Kurven aufgetragen und aus diesen die den Werten n entsprechenden zeitlichen Nullagen n_0' *graphisch interpoliert*.

Bei der höchsten Erregerstromstärke von 8 Amp. mußte dieses Verfahren etwas abgeändert werden, weil in diesem Falle bei *mehrmaligem* Erregen des Magneten die Galvanometerstellung infolge der Stromwärme zu schnell wanderte. Deshalb wurde bei der dieser Erregerstromstärke entsprechenden Feldstärke H so gearbeitet, daß der Magnet nur *einmal* auf die Dauer von 20" erregt und die Galvanometerstellung n_0 vorher und nachher etwa je fünfmal in Abständen von je 10' abgelesen wurde, um auch hier wieder den Stand n_0' für den Moment graphisch interpolieren zu können, in dem die Ablesung n der Galvanometerstellung bei erregtem Magneten erfolgte.

Da die Drähte (und deshalb auch die Wismutspirale bei der Feldstärkemessung) während einer Messungsreihe nicht aus dem Magnetfelde entfernt wurden, sondern stets zwischen den Polschuhen verblieben, so bezeichnen die angegebenen Widerstandsänderungen, genau genommen, nur die Widerstandsänderungen für eine Zunahme der Feldstärke von dem remanenten Felde des Magneten, das mittels Induktionsschleife zu etwa 160 Gauss bestimmt wurde, auf die Feldstärke $160 + H$.

Bei den diamagnetischen und paramagnetischen Metallen, deren Permeabilität nicht viel von 1 verschieden ist, kann man diese Kurven als identisch ansehen mit den Kurven, welche die Abhängigkeit der Widerstandsänderung von der *absoluten* Feldstärke angeben, weil die angewandten Feldstärken des Magneten bis auf den Wert von 16000 Gauss anstiegen, gegenüber welchem jene Remanenz sehr klein erscheint. Bei den ferromagnetischen Metallen jedoch genügt wegen des hohen Wertes ihrer Permeabilität schon das remanente Feld von 160 Gauss zur Erzeugung einer verhältnismäßig hohen induzierten Feldstärke B im Inneren der Drähte (für Eisen z. B., je nach der Sorte, bis zu 17000 Gauss); diese letztere dürfte aber wohl für die Größe der Widerstandsänderung nicht ohne Einfluß sein. So erklärt es sich, daß bei den ferromagnetischen

Metallen, wenn man vor Beginn einer Messungsreihe den Elektromagneten entmagnetisiert hatte und nach der oben beschriebenen Beobachtungsmethode arbeitete, man nach dem erstmaligen Ausschalten des Magneten nicht auf den Widerstandswert zurückkam, der unter Berücksichtigung des Temperaturganges zu erwarten gewesen wäre. Der erste Punkt der n_0 -Kurve fiel dann nämlich stets aus dem geschlossenen Linienzug heraus. Deshalb wurde bei Eisen, Nickel und Kobalt vor der Messung bei jeder einzelnen Feldstärke der Magnet und damit auch der zwischen den Polen befindliche Draht selbst auf bekannte Art *sorgfältigst* entmagnetisiert und durch Ablesungen in Intervallen von 10 zu 10 Sekunden die Kurven für die Abhängigkeit der Galvanometerstellung von der Zeit vor und nach dem Einschalten des Magneten aufgenommen. Durch graphische *Extrapolation* konnten dann die Werte von n_0' und n' bestimmt werden, die gleichen Zeiten entsprachen; Beobachtungen von n_0 nach dem ersten Widerausschalten des Magneten, fanden also bei den Versuchen mit ferromagnetischen Metallen nicht statt.

An dieser Stelle möge noch auf folgende magnetische Trägheitserscheinung hingewiesen werden: Wenn man bei den ferromagnetischen Metallen nach einer längeren Ruhepause die Widerstandsänderungen bei einer und derselben Feldstärke mehreremal hintereinander bestimmte, so zeigte sich, daß die bei der ersten Magnetisierung beobachtete Widerstandsänderung stets einen kleineren Wert hatte, als die bei den darauffolgenden Magnetisierungen beobachteten Widerstandsänderungen. Dies weist auf dieselbe Erscheinung der Trägheit hin, die man auch bei der Aufnahme von Magnetisierungskurven von Eisen und Stahl beobachtet, und die man durch mehrfache zyklische Magnetisierungen zu beseitigen pflegt. Deshalb müssen die ferromagnetischen Metalle, damit ihre Moleküle die erforderliche Beweglichkeit erhalten, auch behufs Bestimmung ihrer Widerstandsänderungen im magnetischen Felde vorher mehrfachen zyklischen Magnetisierungsprozessen unterworfen werden.

Der Gang einer vollständigen Messungsreihe war also nun der, daß in der Regel zu Anfang und Ende die Empfindlichkeit, d. h. die Ausschlagsänderung des Galvanometers für eine Widerstandsänderung von 0,001 oder 0,01 Ohm im Zweige W bestimmt

wurde. Wegen des Wanderns der Ruhelage erfolgten auch hier die Ablesungen in genau gleichen Zeitintervallen (30 Sekunden); jedoch genügte hier zur Berechnung der zu der Ablesung n gehörigen Ruhelage n_0 ein einfaches Mittelnehmen aus den symmetrisch zu n gelegenen Werten von n_0 , einmal, weil es sich hierbei um beträchtlich größere Ausschläge handelte, und dann vor allem, weil der Verlauf der n_0 -Kurve, solange der Magnet nicht erregt war, ein nahezu geradliniger war. Solange die Temperatur während einer Messungsreihe sich nicht allzu sehr änderte, blieb auch die Empfindlichkeit zu Anfang und Ende fast die gleiche. In diesem Falle wurde zur Berechnung einfach das Mittel aus den beiden zu Anfang und am Schluß jeder Messungsreihe beobachteten Empfindlichkeiten genommen. Wenn sich jedoch zu Ende ein wesentlich anderer Wert der Empfindlichkeit als zu Anfang ergab, wurde die Änderung gleichmäßig über die Messungsreihe verteilt (vgl. Zusammenstellung der Messungen p. 170 ff.). Da während einer Messungsreihe die Ruhelage des Galvanometers natürlich stark nach einer Seite hin wanderte, wurde sie vor Beginn der Messung bei einer jeden Feldstärke durch Regulieren des Rheostaten r stets wieder in den mittleren Teil der Skala zurückgeführt.

Wir gehen nunmehr zur Mitteilung unserer Beobachtungen über. Jedoch soll aus der großen Anzahl der für die verschiedenen Metalle ausgeführten und untereinander gut übereinstimmenden Beobachtungsreihen im folgenden der Raumersparnis wegen nur für einige Metalle je eine vollständige Messungsreihe mitgeteilt werden.

Die eigentlichen Versuche.

Dabei gelten folgende Bezeichnungen:

- n_0 = Nullstellung des Galvanometers.
- n = Ablesung am Galvanometer bei erregtem Magneten, bez. bei Zuschalten von + 0,001 Ohm (vgl. oben p. 148).
- n_0' = interpolierte Nullstellung des Galvanometers für die Zeit der Ablesung von n .
- α = berechneter Ausschlag des Galvanometers = $n - n_0'$.
- s = Empfindlichkeit der Anordnung.
- J = Erregerstromstärke des Magneten in Ampère.
- t = Temperatur des zu untersuchenden Drahtes in °C.
- W = Widerstand desselben außerhalb des Feldes.

Stromrichtung I und II bedeuten die beiden verschiedenen Richtungen des Erregerstromes des Magneten.

Kadmium Nr. 1. — 6. Juli 1906.

Von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

Draht von 0,2 mm Durchmesser. Bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1.

$W = 2,98$ Ohm bei $20,47^\circ \text{C}$.

$\varrho_1 = \text{je } 1 \text{ Ohm}$ $\varrho_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm}$ $w = 10 \text{ Ohm}$.

Bestimmung der Empfindlichkeit s für $\Delta W = + 0,001 \text{ Ohm}$.

Zu Anfang:

Zu Ende:

$n_0 = 485,4$	$504,6$	$522,0$	$n_0 = 498,4$	$502,0$	$502,7$
$n = 521,2_s$	$539,0$		$n = 526,3$	$528,0$	
$s = +26,2_s$	$+25,7$		$s = +26,1$	$+25,6_s$	
Im Mittel: $s = +25,9_s$			Im Mittel: $s = +25,8_s$		

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α
0'	495,2				$20,23^\circ$	
30"		502,1 _s	505,1	0,52		+2,9 _s
1'	509,1					
30"		516,1 _s	519,2	0,52		+3,0 _s
2'	523,2					
30"		529,4	532,0	0,52		+2,6 _s
3'	535,6				$20,23^\circ$	
			Mittel: 0,52		$20,23^\circ$	+2,8 _s
0'	492,1				$20,28^\circ$	
30"		496,8 _s	499,7 _s	0,52		+2,9 _s
1'	501,6					
30"		506,3	509,0	0,52		+2,7 _s
2'	511,0					
30"		515,5	518,0	0,52		+2,5 _s
3'	520,0				$20,30^\circ$	
			Mittel: 0,52		$20,29^\circ$	+2,7 _s
			Hauptmittel: 0,52		$20,26^\circ$	+2,7 _s

Stromrichtung II.

Stromrichtung II.

Zeit	n_0
0'	490,3
10"	491,0 _s
20"	492,0
30"	492,7 _s
40"	493,6
1'	
20"	497,3
30"	499,8 _s
40"	503,7
50"	508,9
2'	515,0

$n_0' = 495,2$
 $n = 548,3_s$
 $\alpha = +53,1_s$
 $J = 8,12$
 $t = 19,96^\circ$

Zeit	n_0
0'	493,4
10"	494,3
20"	495,1
30"	495,9
40"	496,4
1'	
20"	500,0
30"	502,6
40"	506,2
50"	511,6 _s
2'	517,7

$n_0' = 498,0$
 $n = 551,0$
 $\alpha = +53,0$
 $J = 8,18$
 $t = 20,50^\circ$

Stromrichtung I.

Zeit	n_0
0'	492,3 ₅
10''	492,4 ₅
20''	492,7 ₅
30''	492,9
40''	492,8 ₅
1'	
20''	494,2
30''	496,0
40''	498,7
50''	503,0
2'	508,0

Stromrichtung I.

Zeit	n_0
0'	489,4
10''	489,9
20''	490,1
30''	490,3
40''	490,4
1'	
20''	493,1
30''	494,7
40''	497,6
50''	502,0
2'	507,6

Stromrichtung I.

Zeit	n_0
0'	499,9
10''	499,8
20''	499,6
30''	499,1
40''	499,0
1'	
20''	501,0
30''	502,0
40''	504,4
50''	508,2
2'	513,2

Stromrichtung I.

Zeit	n_0
0'	502,7 ₅
10''	502,6
20''	502,4
30''	502,3
40''	502,0
1'	
20''	503,7
30''	504,8
40''	506,8
50''	510,0
2'	514,8

Mittel: Stromrichtung II $J = 8,12$ $t = 21,68^\circ$ $\alpha = + 52,4_5$
 „ I $8,01$ $22,74^\circ$ $+ 51,8_5$
 Hauptmittel: $J = 8,06$ $t = 22,21^\circ$ $\alpha = + 52,1_1$

Fortsetzung. — 7. Juli 1906.

Bestimmung der Empfindlichkeit s für $\Delta W = + 0,001$ Ohm.

$n_0 = 489,0$	$494,7_s$	$500,0_s$	
$n = 517,5_s$	$528,3$		
$s = +25,6_s$	$+25,9_s$		Im Mittel: $s = + 25,7_s$

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α	
0'	492,2 _s				21,10°		Stromrichtung II
30''		494,0	509,2	1,42		+15,2	
1' 30''	496,0			1,42		+14,8 _s	
2' 30''	500,3					+14,7	
3' 30''	506,3 _s				21,18°		
			Mittel: 1,42		21,14°	+14,9 _s	
0'	502,0				21,22°		Stromrichtung I
30''		504,6 ₇	520,0	1,40		+15,3 _s	
1' 30''	507,3 _s			1,41		+15,5 _s	
2' 30''	513,1			1,40		+14,6 _s	
3' 30''	520,2				21,30°		
			Mittel: 1,40		21,26°	+15,1 ₇	
			Hauptmittel: 1,41		21,20°	+15,0 _s	

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α	
0'	496,0				21,40°		Stromrichtung I
30''		502,3	530,5	2,77		+28,2	
1' 30''	509,6 _s			2,80		+28,8	
2' 30''	529,0			2,80		+28,8	
3' 30''	555,1				21,77°		
			Mittel: 2,79		21,58°	+28,6 ₀	
0'	508,9				22,22°		Stromrichtung II
30''		513,8	542,3	2,80		+28,5	
1' 30''	520,9			2,80		+27,9	
2' 30''	539,0			2,79		+28,6	
3' 30''	564,0				22,50°		
			Mittel: 2,80		22,36°	+28,3 _s	
			Hauptmittel: 2,79		21,9 _s	+28,4 _s	

Gold Nr. 2. — 14. Juli 1906.

Von Heräus in Hanau bezogen.

Draht von 0,1 mm Durchmesser. In Siegellack eingebettet nach Fig. 2.

 $W = 1,228$ Ohm bei $20,47^\circ \text{C}$. $q_1 = \text{je } 2 \text{ Ohm}$ $q_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm}$ $w = 10 \text{ Ohm}$.Bestimmung der Empfindlichkeit s für $\Delta W = + 0,001 \text{ Ohm}$.

Zu Anfang:			Zu Ende:		
$n_0 = 496,8_s$	$502,1_s$	$507,7$	$n_0 = 482,6$	$492,4$	$500,6$
$n = 562,0$	$567,8$		$n = 550,5$	$559,2$	
$s = +62,7_s$	$+62,8_s$		$s = +68,0$	$+62,7$	
Im Mittel: $s = +62,8_s$			Im Mittel: $s = +62,8_s$		
Hauptmittel: $s = +62,8_s$					

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α	
0'	508,0				20,20°		} Stromrichtung I
1' 30''	511,9	509,9 _s	510,3	0,56		+0,3 _s	
2' 30''	516,0	513,9 _s	514,4	0,56		+0,4 _s	
3' 30''	520,7	518,3 _s	518,8	0,56		+0,4 _s	
			Mittel: 0,56			+0,4 _s	
0'	516,4				20,30°		} Stromrichtung II
1' 30''	520,0 _s	518,2 _s	518,9	0,56		+0,6 _s	
2' 30''	524,0	522,0 _s	522,5	0,56		+0,4 _s	
3' 30''	527,7	525,8 _s	526,3	0,56		+0,4 _s	
			Mittel: 0,56				
			Hauptmittel: 0,56		20,25°	+0,4 _s	

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α	
0'	507,4				20,34°		} Stromrichtung II
1' 30''	509,8	508,6	510,4	1,47		+1,8 _s	
2' 30''	513,4	511,6	513,2	1,47		+1,6 _s	
3' 30''	520,0	516,7	518,9	1,47		+2,2 _s	
			Mittel: 1,47			+1,8 _s	
0'	506,0				20,50°		} Stromrichtung I
1' 30''	513,2	509,6	511,5	1,47		+1,9 _s	
2' 30''	522,0	517,6	519,7	1,47		+2,1 _s	
2' 30''	531,6	526,8	528,6	1,47		+1,8 _s	
			Mittel: 1,47				
			Hauptmittel: 1,47		20,42°	+1,9 _s	

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α
0'	504,0				20,66°	
30''		506,6	510,7	2,90		+4,1
1'	510,6					
30''		516,0	519,7	2,89		+3,7
2'	522,7					
30''		531,5	535,2 _s	2,88		+3,7 _s
3'	541,7				20,90°	
			Mittel: 2,89		20,78°	+3,8 _s
0'	508,8				21,30°	
30''		505,8	510,4	2,89		+4,6
1'	509,9					
30''		514,9	518,8	2,88		+3,9
2'	521,2					
30''		529,8	533,7	2,87		+3,9
3'	539,7				21,50°	
			Mittel: 2,88		21,40°	+4,1 _s
			Hauptmittel: 2,88 _s		21,09°	+3,9 _s

Stromrichtung II.

Stromrichtung I.

Zeit	n_0		Zeit	n_0	
0'	489,1		0'	485,1	
10''	489,3		10''	485,9	
20''	489,9		20''	486,6	
30''	490,1	$n_0' = 491,0$ $n = 498,5$ $\alpha = +7,5_0$ $J = 8,10$ $t = 22,05^\circ$	30''	487,1	$n_0' = 488,9$ $n = 495,4$ $\alpha = +6,5_0$ $J = 8,03$ $t = 23,02^\circ$
40''	490,4		40''	487,5	
1'			1'		
20''	492,5		20''	490,7	
30''	494,1		30''	492,1	
40''	497,0		40''	495,0	
50''	501,3		50''	499,1	
2'	506,6		2'	504,0	

Hauptmittel: $J = 8,06_s$, $t = 23,03^\circ$, $\alpha = +7,0_0$.

Palladium Nr. 2. — 14. Juli 1906. Von Heräus in Hanau bezogen.
Draht von 0,05 mm Durchmesser. In Siegellack eingebettet nach Fig. 2.

$W = 10,60$ Ohm bei $20,47^\circ \text{C}$.

$\rho_1 = \text{je } 2 \text{ Ohm}$ $\rho_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm}$ $w = 0$.

Bestimmung der Empfindlichkeit ϵ für $\Delta W = + 0,001$ Ohm.

$n_0 = 480,2$ $465,4$ $453,6$
 $n = 496,2$ $488,6$
 $\epsilon = +23,4$ $+24,1$ Im Mittel: $\epsilon = + 23,7$.

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α	
0'	471,4				23,80°		Stromrichtung I
30''		467,0	471,7	2,80		+4,7	
1'	466,4						
30''		471,6	474,7	2,79		+3,1	
2'	482,3						
30''		499,5	502,4	2,78		+2,9	
3'	521,6				23,85°		
			Mittel: 2,79		23,83°	+3,57	
0'	481,1				24,05°		Stromrichtung II
30''		482,5	487,4	2,79		+4,9	
1'	486,5						
30''		495,5	498,7	2,78		+3,2	
2'	508,3						
30''		528,8	532,5	2,77		+3,7	
3'	553,6				24,15°		
			Mittel: 2,78		24,10°	+3,9 ₈	
			Hauptmittel: 2,78 ₈		23,97°	+3,7 ₅	

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α	
0'	506,0				24,48°		Stromrichtung I
30''		515,9	508,0	1,40		+2,1	
1'	506,3						
30''		507,6	508,7	1,40		+1,1	
2'	509,7						
30''		512,3	514,5	1,40		+2,2	
3'	517,2				24,48°		
			Mittel: 1,40		24,48°	+1,8 ₀	
0'	509,0				24,48°		Stromrichtung II
30''		509,3	511,3	1,39		+2,0	
1'	509,7						
30''		509,9	511,0	1,39		+1,1	
2'	510,4						
30''		512,3	514,1	1,39		+1,8	
3'	515,9				24,48°		
			Mittel: 1,39		24,48°	+1,6 ₃	
			Hauptmittel: 1,39 ₃		24,45°	+1,7 ₂	

Bei der folgenden Messungsreihe dienten zur Berechnung der Werte n_0' nur die fünf vor dem Erregen des Magneten beobachteten n_0 -Werte. Es zeigte sich nämlich, daß bei Palladium die ersten nach dem Ausschalten des Magneten beobachteten n_0 -Werte nicht wie bei den anderen para- und diamagnetischen Metallen eine unmittelbare Fortsetzung des ersten Teiles der n_0 -Kurve bilden, sondern stets zu hoch liegen, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man die sämtlichen unten mitgeteilten n_0 -Werte als Funktion der Zeit graphisch aufträgt. Es scheint hiernach, daß bei Palladium die durch die Magnetisierung bewirkten Widerstandsvergrößerungen nicht momentan mit dem Aufhören der magnetisierenden Kraft verschwinden, sondern erst nach einer Zeit, die bei der höchsten Feldstärke (16000 Gauss) mehr als eine halbe Minute beträgt, bei geringeren Feldstärken aber etwas kleiner zu sein scheint. Vorläufig ist dies merkwürdige Verhalten des Palladiums nicht weiter von uns verfolgt worden.

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	
0'	501,1 ₅	$n_0' = 508,0$ $n = 510,0$ $\alpha = + 7,0$ $J = 7,89$ $t = 24,55^\circ$
10''	501,9	
20''	502,3 ₅	
30''	502,5 ₅	
40''	502,5	
1'		
20''	511,1	
30''	515,0	
40''	524,2	
50''	538,0	
2'	555,0	

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	
0'	482,2	$n_0' = 467,0$ $n = 474,4$ $\alpha = + 7,4$ $J = 7,88$ $t = 25,26^\circ$
10''	479,8	
20''	477,1	
30''	474,3	
40''	471,7	
1'		
20''	472,3	
30''	474,0	
40''	480,0	
50''	492,0	
2'	506,0	

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	
0'	505,0	$n_0' = 500,2$ $n = 508,4$ $\alpha = + 8,2$ $J = 7,88$ $t = 25,91^\circ$
10''	504,0	
20''	503,3	
30''	502,4	
40''	501,3	
1'		
20''	509,3	
30''	511,5	
40''	518,5	
50''	530,0	
2'	545,0	

Hauptmittel: $J = 7,88$,
 $t = 25,24^\circ$
 $\alpha = + 7,5$

Zink Nr. 4. — 16. Juli 1906. Von Heräus in Hanau bezogen.
 Draht von 0,1 mm Durchmesser, nach Fig. 2 in Siegellack eingebettet.
 $W = 2,89$ Ohm bei $21,28^\circ \text{C}$.

$q_1 = je$ 1 Ohm $q_2 = je$ 50 Ohm $w = 10$ Ohm.

Bestimmung der Empfindlichkeit ϵ für $\Delta W = +0,001$ Ohm.

Zu Anfang:			Zu Ende:		
$n_0 = 489,0$	494,8	500,0	$n_0 = 500,4$	515,7	526,9
$n = 518,1$	523,6		$n = 534,3$	547,6	
$\epsilon = +26,2$	+26,2		$\epsilon = +26,2_s$	+26,3	
Im Mittel: $\epsilon = +26,2_s$			Im Mittel: $\epsilon = +26,2_s$		
Hauptmittel: $\epsilon = +26,2_s$					

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α
0'	513,5				19,00°	
1' 30''	518,9	516,2	517,5	0,50		+1,3 ₀
2' 30''	524,4	521,6 _s	523,0	0,50		+1,3 _s
3' 30''	530,0	527,2	528,6	0,50		+1,4 ₀
			Mittel: 0,50			+1,3 _s
0'	585,2					
1' 30''	540,1	537,6 _s	539,9	0,50		+1,2 _s
2' 30''	545,7	542,9	544,2	0,50		+1,3 ₀
3' 30''	551,8	548,7 _s	549,8	0,50	19,60°	+1,0 _s
			Mittel: 0,50			+1,2 ₀
			Hauptmittel: 0,50		19,30°	+1,2 ₀

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α
0'	493,0 _s				19,63°	
1' 30''	496,0 _s	494,3	500,8	1,41		+6,5
2' 30''	501,2	498,3	504,9	1,40		+6,6
3' 30''	508,0	504,4	510,3 _s	1,40	19,70°	+5,9 _s
			Mittel: 1,40 _s		19,67°	+6,3 _s
0'	489,1 _s				19,92°	
1' 30''	492,0	490,3	497,0 _s	1,40		+6,7 _s
2' 30''	495,3	493,7	499,2	1,40		+5,5
3' 30''	499,9 _s	497,6	504,1	1,40	20,00°	+6,5
			Mittel: 1,40		19,96°	+6,2 _s
			Hauptmittel: 1,40 _s		19,82°	+6,3 ₀

Zeit	n_0	n_0'	n	J	t	α
0'	471,1				20,10°	
30''		473,8	484,3 ₅	2,73		+ 11,0 ₅
1'	476,1					
30''		479,7	491,0	2,71		+ 11,3
2'	485,0					
30''		492,8	503,9	2,73		+ 11,1
3'	501,8				20,30°	
			Mittel: 2,72 ₃		20,20°	+ 11,1 ₅
} Stromrichtung I						
0'	491,8 ₅				20,70°	
30''		495,3	506,8	2,78		+ 11,5
1'	499,6					
30''		504,3	515,8	2,77		+ 11,5
2'	510,8					
30''		518,9	530,0	2,77		+ 11,1
3'	527,9				20,90°	
			Mittel: 2,77 ₅		20,80°	+ 11,3 ₇
			Hauptmittel: 2,74 ₃		20,50°	+ 11,2 ₃
} Stromrichtung II						

Stromrichtung II.

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	
0'	498,9	
10''	500,4	
20''	501,9	
30''	503,2 ₅	$n_0' = 507,2_5$
40''	504,6 ₅	
1'		$n = 526,5_5$
		$\alpha = + 19,3_5$
20''	510,3 ₅	$J = 7,83$
30''	512,8 ₅	$t = 21,37^\circ$
40''	516,3	
50''	521,0	
2'	526,7	

Zeit	n_0	
0'	486,3 ₅	
10''	487,4	
20''	488,4	
30''	489,5 ₅	$n_0' = 492,7$
40''	490,5	
1'		$n = 511,6$
		$\alpha = + 18,9_5$
20''	495,7 ₅	$J = 7,79$
30''	497,7 ₅	$t = 22,46^\circ$
40''	500,9	
50''	505,0	
2'	509,9	

Hauptmittel: $J = 7,81$ $t = 21,92^\circ$ $\alpha = + 19,1.$

Kobalt Nr. 2 (vgl. p. 151). — 26. Juli 1906.

Von der Physik.-Techn. Reichsanstalt freundlichst zur Verfügung gestellt.
Band von 0,2 mm Dicke und 0,5 mm Breite. Bifilare Spirale in Wachs
nach Fig. 1.

$$W = 0,290 \text{ Ohm bei } 20,40^\circ \text{ C.}$$

$$\rho_1 = \text{je } 1 \text{ Ohm} \quad \rho_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm} \quad w = 10 \text{ Ohm.}$$

Bestimmung der Empfindlichkeit s für $\Delta W = + 0,001 \text{ Ohm.}$

$$n_0 = 504,6 \quad 506,8_s \quad 510,1_s$$

$$n = 582,0 \quad 584,7$$

$$s = +76,2_s \quad +76,2_0 \quad \text{Im Mittel: } s = +76,2_s.$$

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	473,0 _s	
10''	473,3 _s	
20''	473,6 _s	
30''	473,9 _s	
40''	474,0 _s	
42''		
1'		461,7
10''		462,3 _s
20''		462,9
30''		463,1
40''		463,3

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 474,1 \\ n' = 480,1 \\ \alpha = -14,0 \\ J = 0,57 \\ t = 20,35^\circ \end{array} \right.$$

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	489,3 _s	
10''	489,3	
20''	489,2 _s	
30''	489,3 _s	
40''	489,3 _s	
42''		
1'		476,0
10''		476,0
20''		476,0
30''		476,0 _s
40''		476,0

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 489,3_s \\ n' = 476,0 \\ \alpha = -13,3_s \\ J = 0,57 \\ t = 20,52^\circ \end{array} \right.$$

Im Mittel für Stromrichtung II: $J = 0,57$, $t = 20,92^\circ$ $\alpha = -13,6_s$.

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	480,7	
10''	480,9	
20''	481,0	
30''	481,1	
40''	481,3	
42''		
1'		469,1
10''		469,2 _s
20''		469,3 _s
30''		469,4 _s
40''		469,4 _s

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 481,3 \\ n' = 468,9 \\ \alpha = -12,4 \\ J = 0,57 \\ t = 20,58^\circ \end{array} \right.$$

Hauptmittel:

$$\left\{ \begin{array}{l} J = 0,57 \\ t = 20,55^\circ \\ \alpha = -13,0_s \end{array} \right.$$

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	473,0	
10''	473,0	
20''	472,7	
30''	472,4	
40''	472,2	
42''		
1'		
10''		377,0
20''		376,8
30''		376,4
40''		375,9

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 472,2 \\ n' = 377,3 \\ \alpha = -94,9 \\ J = 1,33 \\ t = 20,70^\circ \end{array} \right.$$

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	462,3 ₅	
10''	462,0 ₅	
20''	462,0	
30''	461,9 ₅	
40''	461,7	
42''		
1'		
10''		367,3
20''		366,9
30''		366,7
40''		366,3

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 461,7 \\ n' = 367,9 \\ \alpha = -93,8 \\ J = 1,33 \\ t = 20,80^\circ \end{array} \right.$$

Hauptmittel: $J = 1,33$ $t = 20,75^\circ$ $\alpha = -94,5$.

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	—	
10''	—	
20''	465,8 ₅	
30''	465,2 ₅	
40''	464,6 ₅	
42''		
1'		
10''		338,1 ₅
20''		337,0
30''		336,4
40''		335,8
42''		335,1

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 464,6_5 \\ n' = 338,8 \\ \alpha = -125,8_5 \\ J = 2,76 \\ t = 21,06^\circ \end{array} \right.$$

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n_0
0'	—	
10''	—	
20''	457,5	
30''	457,6	
40''	457,9	
42''		
1'		
10''		333,1
20''		332,4
30''		332,5
40''		332,5
42''		—

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 457,9 \\ n' = 331,8 \\ \alpha = -126,1 \\ J = 2,76 \\ t = 21,32^\circ \end{array} \right.$$

Hauptmittel: $J = 2,76$ $t = 21,19^\circ$ $\alpha = -125,9$.

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	490,7 ₅	
10''	490,8	
20''	491,0 ₅	
30''	491,2 ₅	
40''	491,7	
42''		
1'		
10''		356,4
20''		356,0
30''		356,0
40''		356,7
42''		—

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 491,7 \\ n' = 355,2 \\ \alpha = -134,5 \\ J = 8,00 \\ t = 22,08^\circ \end{array} \right.$$

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	496,9	
10''	497,9	
20''	498,4	
30''	499,2	
40''	500,3	
42''		
1'		
10''		370,0
20''		371,2
30''		372,6
40''		374,1
42''		—

$$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 500,4 \\ n' = 367,7 \\ \alpha = -132,7 \\ J = 7,94 \\ t = 23,82^\circ \end{array} \right.$$

Hauptmittel: $J = 7,97$ $t = 22,95^\circ$ $\alpha = -133,6$.

Eisen Nr. 2. — 19. Juli 1906.

Von Dieskau & Co. in Charlottenburg bezogen.

Sogenannter Klavierdraht. Durchmesser 0,2 mm. Bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1.

$$W = 2,877 \text{ Ohm bei } 23,60^\circ \text{ C.}$$

$$e_1 = \text{je } 1 \text{ Ohm} \quad e_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm} \quad w = 10 \text{ Ohm}$$

Bestimmung der Empfindlichkeit ϵ für $\Delta W = + 0,01 \text{ Ohm}$.

$$n_0 = 496,2 \quad 489,2$$

$$n = 798,2$$

$$\epsilon = + 248,5$$

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	476,3	
10''	473,8	
20''	471,7	
30''	469,5	
40''	467,3	
42''		
1'		
10''	456,4	
20''	454,0	
30''	451,7	
40''	449,3	
44''	447,2	

$$\left. \begin{aligned} n'_0 &= 466,9 \\ n' &= 460,7 \\ \alpha &= - 6,2 \\ J &= 0,50 \\ t &= 27,62^\circ \end{aligned} \right\}$$

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	494,0	
10''	492,0	
20''	490,0	
30''	488,1 ₅	
40''	486,4	
42''		
1'		
10''	478,9	
20''	476,9 ₅	
30''	475,0	
40''	473,2 ₅	
41''	471,6 ₅	

$$\left. \begin{aligned} n'_0 &= 485,9 \\ n' &= 482,4 \\ \alpha &= - 3,5 \\ J &= 0,20 \\ t &= 27,20^\circ \end{aligned} \right\}$$

Fortsetzung. — 23. Juli 1906.

Bestimmung der Empfindlichkeit ϵ für $\Delta W = + 0,01 \text{ Ohm}$.

$$n_0 = 473,2 \quad 475,4 \quad 478,0$$

$$n = 790,1₅ \quad 782,4$$

$$\epsilon = + 255,8₅ \quad + 255,7$$

Im Mittel: $\epsilon = + 255,8$.

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	479,0 ₅	
10''	479,1 ₅	
20''	479,7	
30''	480,0	
40''	480,3 ₅	
42''		
1'		
10''	478,0	
20''	478,3 ₅	
30''	478,9 ₅	
40''	479,0 ₅	
41''	479,2 ₅	

$$\left. \begin{aligned} n'_0 &= 480,5 \\ n' &= 477,4 \\ \alpha &= - 3,1 \\ J &= 0,066 \\ t &= 19,42^\circ \end{aligned} \right\}$$

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	505,8	
10''	506,4	
20''	506,9	
30''	507,3	
40''	507,7	
42''		
1'		
10''	505,6	
20''	506,1	
30''	506,3	
40''	506,7	
41''	506,9	

$$\left. \begin{aligned} n'_0 &= 507,8 \\ n' &= 505,4 \\ \alpha &= - 2,4 \\ J &= 0,066 \\ t &= 19,60^\circ \end{aligned} \right\}$$

Hauptmittel: $J = 0,066 \quad t = 19,51^\circ \quad \alpha = - 2,7₅$.

Stromrichtung II.

Zeit	n_0	n
0'	502,4	
10''	502,8 ₅	
20''	503,2 ₅	
30''	503,8 ₅	
40''	504,2	
42''		
1'		502,0
10''		502,8
20''		502,7
30''		503,0
40''		503,4

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	506,1	
10''	506,6 ₅	
20''	507,0	
30''	507,2	
40''	507,5	
42''		
1'		504,9
10''		505,0 ₅
20''		505,3 ₅
30''		505,8
40''		506,1

Hauptmittel: $J = 0,030$ $t = 19,89^\circ$ $\alpha = -2,8$.

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	479,0	
10''	479,1	
20''	479,3	
30''	480,0	
40''	480,4	
42''		
1'		469,0
10''		469,3
20''		469,7
30''		470,3
40''		471,1

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n
0'	499,8	
10''	500,3 ₅	
20''	501,0	
30''	501,5	
40''	502,1	
42''		
1'		481,8
10''		486,0
20''		490,2
30''		494,7
40''		499,1

Eisen¹⁾ Nr. 5. — 24. Juli 1906.

Von Hartmann & Braun in Bockenheim bezogen.

Draht von 0,05 mm Durchmesser, als bifilare Spirale zwischen Wachs nach Fig. 1 montiert. Bei der folgenden Messung ist jedoch die zweite Hartgummiplatte noch nicht aufgeklebt.

 $W = 13,80 \text{ Ohm bei } 20,60^\circ \text{ C.}$ $\varrho_1 = \text{je } 1 \text{ Ohm} \quad \varrho_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm} \quad w = 0.$ Bestimmung der Empfindlichkeit s für $\Delta W = + 0,001 \text{ Ohm}$ $n_0 = 438,9 \quad 438,2$ $n = 493,0$ $s = +9,4_s$

Stromrichtung I.

Zeit	n_0	n	
0'	470,7		
10''	471,6		
20''	472,7		
30''	473,9		
40''	475,1		$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 475,1 \\ n' = 327,8 \\ \alpha = -147,3 \\ J = 7,53 \\ t = 21,70^\circ \end{array} \right.$
42''			
1'		329,6	
10''		331,2	
20''		335,7	
30''		342,8	
40''		356,8	

Eisen Nr. 5. — 26. Juli 1906.

Dieselbe Spirale wie vorher, jedoch jetzt in gewohnter Weise durch eine zweite Hartgummiplatte verschlossen.

 $W = 13,80 \text{ Ohm bei } 20,60^\circ \text{ C.}$ $\varrho_1 = \text{je } 1 \text{ Ohm} \quad \varrho_2 = \text{je } 50 \text{ Ohm} \quad w = 0.$ Bestimmung der Empfindlichkeit s für $\Delta W = + 0,01 \text{ Ohm}$.

Zu Anfang:			Zu Ende:		
$n_0 = 491,6$	459,8	428,6	$n_0 = 505,0$	538,0	568,3
$n = 567,2$	535,4		$n = 618,8$	648,7	
$s = +91,5$	+91,2		$s = +92,3$	+93,0 _s	
Im Mittel: $s = +91,3_s$			Im Mittel: $s = +92,6_s$		

1) Bei dieser und den folgenden Messungen wurden die Beobachtungen *nur noch bei Stromrichtung I* ausgeführt, weil sich bei allen früheren Messungen *stets* eine gute Übereinstimmung der bei verschiedenen Stromrichtungen erhaltenen Werte ergeben hatte.

Zeit	n_0	n	Zeit	n_0	n
0'	485,0		0'	489,8	
10''	481,0		10''	484,6	
20''	477,2		20''	480,8	
30''	473,8	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 468,7 \\ n' = 499,6 \\ \alpha = +30,9 \\ J = 0,32 \\ t = 26,15^\circ \end{array} \right.$	30''	476,0	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 470,8 \\ n' = 515,0 \\ \alpha = +44,2 \\ J = 0,68 \\ t = 25,94^\circ \end{array} \right.$
40''	468,8		40''	471,7	
42''			42''		
1'	492,1		1'	508,0	
10''	488,8		10''	504,6	
20''	484,2		20''	501,0	
30''	480,0		30''	497,0	
40''	476,0		40''	493,1	

Zeit	n_0	n	Zeit	n_0	n
0'	495,4		0'	488,7	
10''	492,0		10''	480,7	
20''	488,8		20''	477,7	
30''	485,0	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 481,2 \\ n' = 502,0 \\ \alpha = +20,8 \\ J = 1,05 \\ t = 25,66^\circ \end{array} \right.$	30''	474,4	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 470,6 \\ n' = 443,1 \\ \alpha = -27,5 \\ J = 1,40 \\ t = 25,55^\circ \end{array} \right.$
40''	482,0		40''	471,8	
42''			42''		
1'	496,6		1'	489,8	
10''	494,0		10''	487,6 _s	
20''	491,2		20''	486,0	
30''	488,0		30''	483,8 _s	
40''	485,2 _s		40''	481,7	

Zeit	n_0	n	Zeit	n_0	n
0'	493,4		0'	508,2 _s	
10''	493,8 _s		10''	512,1 _s	
20''	493,2 _s		20''	516,0	
30''	493,0	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 492,5 \\ n' = 385,3 \\ \alpha = -107,2 \\ J = 2,62 \\ t = 25,50^\circ \end{array} \right.$	30''	519,4	$\left\{ \begin{array}{l} n'_0 = 523,3 \\ n' = 373,0 \\ \alpha = -150,3 \\ J = 8,04 \\ t = 25,88^\circ \end{array} \right.$
40''	492,6		40''	522,6	
42''			42''		
1'	884,0		1'	382,0	
10''	385,2 _s		10''	390,0	
20''	385,7 _s		20''	398,5	
30''	386,5		30''	410,0	
40''	388,4		40''	426,0	

Nickel Nr. 3. — 27. Juli 1906.

Von Heräus in Hanau bezogen.

Draht von 0,1 mm Durchmesser, in Siegellack eingebettet nach Fig. 2.

 $W = 4,065$ Ohm bei $19,83^\circ \text{C}$. $\rho_1 = \text{je } 1$ Ohm $\rho_2 = \text{je } 250$ Ohm $w = 10$ Ohm.Bestimmung der Empfindlichkeit ε für $\Delta W = +0,1$ Ohm.

Zu Anfang:			Zu Ende:		
$n_0 = 475,3_s$	477,4	478,5	$n_0 = 508,1$	512,4	515,3_s
$n = 861,3_s$		863,0	$n = 898,2$		896,8
$\varepsilon = +384,9_s$		+385,0_s	$\varepsilon = +382,9_s$		+382,9_s
Im Mittel: $\varepsilon = +385,0_s$			Im Mittel: $\varepsilon = +382,9_s$		

Zeit	n_0	n	
0'	481,2		
10''	481,3 _s		
20''	481,6 _s		
30''	481,8 _s		
40''	482,1		
42''			
1'		484,3 _s	$\left\{ \begin{array}{l} n_0' = 482,0_s \\ n' = 483,7 \\ \alpha = +1,6_s \\ J = 0,05_s \\ t = 19,92^\circ \end{array} \right.$
10''		484,7 _s	
20''		485,0 _s	
30''		485,3 _s	
40''		—	

Zeit	n_0	n	
0'	495,4		
10''	495,7		
20''	495,9 _s		
30''	496,1 _s		
40''	496,4		
42''			
1'		498,3 _s	$\left\{ \begin{array}{l} n_0' = 496,5 \\ n' = 498,3_s \\ \alpha = +1,8_s \\ J = 0,11_s \\ t = 20,16^\circ \end{array} \right.$
10''		498,3 _s	
20''		498,3 _s	
30''		—	
40''		—	

Zeit	n_0	n	
0'	—		
10''	—		
20''	501,3 _s		
30''	502,3		
40''	502,5		
42''			
1'		489,2 _s	$\left\{ \begin{array}{l} n_0' = 502,5 \\ n' = 489,1_s \\ \alpha = -13,3_s \\ J = 0,22_0 \\ t = 20,22^\circ \end{array} \right.$
10''		489,0 _s	
20''		489,1 _s	
30''		—	
40''		—	

Zeit	n_0	n	
0'	501,0		
10''	501,0		
20''	501,0		
30''	501,0		
40''	501,1		
42''			
1'		367,2	$\left\{ \begin{array}{l} n_0' = 501,1 \\ n' = 366,0 \\ \alpha = -135,1 \\ J = 0,44_s \\ t = 20,27^\circ \end{array} \right.$
10''		366,0	
20''		366,0 _s	
30''		366,2	
40''		366,3	

Zeit	n_0	n	Zeit	n_0	n
0'	—		0'	510,2	
10''	—		10''	510,5	
20''	502,0		20''	510,7	
30''	502,1 ₅	$\left. \begin{aligned} n_0' &= 502,5 \\ n' &= 295,2 \\ \alpha &= -207,3 \\ J &= 1,43_4 \\ t &= 20,38^\circ \end{aligned} \right\}$	30''	511,0	$\left. \begin{aligned} n_0' &= 511,0 \\ n' &= 293,3 \\ \alpha &= -217,7 \\ J &= 2,85_4 \\ t &= 20,48^\circ \end{aligned} \right\}$
40''	502,4 ₅		32''		
42''			1'	294,0	
1'	(298,5)		10''	294,6	
10''	296,2 ₅		20''	294,9	
20''	296,7 ₅		30''	295,1 ₅	
30''	297,0		40''	—	
40''	297,3 ₅				

Zeit	n_0	n
0'	493,6 ₅	
10''	493,9	
20''	494,0	
30''	494,0 ₅	$\left. \begin{aligned} n_0' &= 494,1 \\ n' &= 262,7 \\ \alpha &= -231,4 \\ J &= 8,08 \\ t &= 21,15^\circ \end{aligned} \right\}$
32''		
1'	263,6 ₅	
10''	264,3	
20''	265,3 ₅	
30''	267,0 ₅	
40''	269,4	

Zusammenstellung der Ergebnisse und Diskussion derselben.

Die Hauptmittel sowie die Schlußresultate für die einzelnen Feldstärken (auch der hier nicht mitgeteilten Beobachtungsreihen) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Dabei gelten außer den schon auf p. 152 angegebenen Bezeichnungen noch folgende:

W_t = Widerstand in Ohm im Felde Null, auf die Beobachtungstemperatur t umgerechnet.

ΔW = Widerstandsänderung infolge der Magnetisierung,
 $= 0,001 \cdot \frac{\alpha}{s}$, bez. $= 0,01 \cdot \frac{\alpha}{s}$, bez. $= 0,1 \cdot \frac{\alpha}{s}$.

$\frac{\Delta W}{W_t}$ = Widerstandsänderung in Teilen des Ganzen ausgedrückt.

J = Erregerstromstärke des Magneten in Ampère.

H = Feldstärke des Magneten in Gauss.

Material	Juli 1906	Empfindlichkeit ϵ in Skalenteilen	J in Amp.	H in Gauss	t in °C.	α in Skalenteilen	ΔW in Ohm	W , in Ohm	$\frac{\Delta W}{W}$
Silber Nr. 1 $W = 3,67 \Omega$ bei $20,47^\circ \text{C}$. von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, Draht von 0,05 mm Durchmesser; in Siegelack eingebettet nach Fig. 2	2.	für +0,001 Ω +27,5%	0,51	3450	23,49	+ 0,6	+0,0,021 ₆	3,71 ₄	+0,0,05 ₉
	"	+34,3%	1,41	8480	19,98	+ 3,0 ₇	+0,0,089 ₄	3,66 ₂	+0,0,24 ₄
	"	"	2,82	11580	20,96	+ 6,6	+0,0,192 ₁	3,67 ₇	+0,0,52 ₃
	"	"	8,03	16200	22,36	+12,3%	+0,0,359 ₄	3,69 ₈	+0,0,97 ₄
Platin Nr. 2 $W = 13,18 \Omega$ bei $20,47^\circ \text{C}$. von Heräus in Hanau bezogen, Draht von 0,05 mm Durchmesser; in Siegelack ein- gebettet nach Fig. 2	2.	für +0,001 Ω +18,2%	2,81	11500	23,09	+ 1,3 ₇	+0,0,07 ₅	13,31 ₁	+0,0,05 ₆
	4.	+18,3%	8,04	16210	21,70	+ 2,5%	+0,0,13 ₈	13,24 ₃	+0,0,10 ₄
Tantal Nr. 1 $W = 22,95 \Omega$ bei $20,47^\circ \text{C}$. von Siemens & Halske in Berlin freundl. zur Verfügung gestellt, Draht von 0,05 mm Durchm.; in Siegelack eingeb. nach Fig. 2	4.	für +0,001 Ω +7,9	2,79	11470	23,24	+ 1,1 ₀	+0,0,13 ₈	23,14 ₀	+0,0,60 ₂
	"	"	8,00	16180	24,29	+ 1,4 ₅	+0,0,18 ₄	23,21 ₃	+0,0,79 ₁
Kadmium Nr. 1 $W = 2,98 \Omega$ bei $20,47^\circ \text{C}$. von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, Draht von 0,2 mm Durchmesser; bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1	6.	für +0,001 Ω +25,9%	0,52	3500	20,26	+ 2,7 ₆	+0,0,010 ₇	2,92 ₇	+0,0,036 ₇
	7.	+25,7%	1,41	8480	21,20	+15,0%	+0,0,058 ₈	2,93 ₉	+0,0,198 ₅
	"	"	2,79	11470	21,97	+28,4 ₇	+0,0,110 ₄	2,94 ₅	+0,0,374 ₅
	6.	+25,8%	8,06	16220	22,21	+52,1 ₇	+0,0,201 ₆	2,95 ₁	+0,0,668 ₀
Zinn Nr. 1 $W = 4,88 \Omega$ bei $20,47^\circ \text{C}$. von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, Draht von 0,2 mm Durchmesser; bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1	13.	für +0,001 Ω +38,0%	0,50	8430	20,74	- 0,0 ₁	-0,0,000 ₉	4,68 ₆	-0,0,000 ₆
	"	"	1,40	8440	20,98	+ 1,4 ₄	+0,0,037 ₅	4,69 ₁	+0,0,06 ₁
	"	"	2,78	11460	21,69	+ 5,4 ₄	+0,0,143 ₆	4,70 ₄	+0,0,30 ₂
	"	"	7,93	16130	23,12	+10,6 ₀	+0,0,278 ₅	4,73 ₇	+0,0,58 ₈

3012 Nr. 2
für +0,001 Ω
+62,9

14
für +0,001 Ω
+62,9

von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, Draht von 0,3 mm Durchmesser; bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1				2,78	11460	21,69	+ 5,4 ₆	+ 0,0,143 ₆	4,70 ₆	+ 0,0,430 ₆
				7,93	10180	23,12	+ 10,6 ₆	+ 0,0,278 ₆	4,74 ₆	+ 0,0,406 ₆
Gold Nr. 3 $W = 1,226 \Omega$ bei 20,47° C.			für + 0,001 Ω + 63,9 ₆							
von Heräus in Hanau bezogen, Draht von 0,1 mm Durchmesser; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	14.			0,56	3720	20,25	+ 0,4 ₆	+ 0,0,007 ₆	1,237 ₆	+ 0,0,096 ₆
	"			1,47	8650	20,42	+ 1,9 ₆	+ 0,0,080 ₆	1,227 ₆	+ 0,0,234 ₆
	"			2,88	11630	21,09	+ 3,9 ₆	+ 0,0,069 ₆	1,230 ₆	+ 0,0,51 ₆
	"			8,06	10220	23,03	+ 7,0 ₆	+ 0,0,311 ₆	1,289 ₆	+ 0,0,89 ₆
Palladium Nr. 2 $W = 10,60 \Omega$ bei 20,47° C.			für + 0,001 Ω + 23,7 ₆							
von Heräus in Hanau bezogen, Draht von 0,05 mm Durchmesser; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	14.			1,89	8430	24,45	+ 1,7 ₆	+ 0,0,07 ₆	10,75 ₆	+ 0,0,06 ₆
	"			2,78	11460	23,97	+ 3,7 ₆	+ 0,0,15 ₆	10,73 ₆	+ 0,0,14 ₆
	"			7,88	10110	25,24	+ 7,5 ₆	+ 0,0,31 ₆	10,78 ₆	+ 0,0,29 ₆
Zink Nr. 4 $W = 2,89 \Omega$ bei 21,28° C.			für + 0,001 Ω + 26,2 ₄							
von Heräus in Hanau bezogen, Draht von 0,1 mm Durchmesser; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	16.			0,50	3400	19,30	+ 1,2 ₆	+ 0,0,04 ₆	2,86 ₆	+ 0,0,017 ₆
	"			1,48	8440	19,82	+ 6,8 ₆	+ 0,0,24 ₆	2,87 ₆	+ 0,0,088 ₆
	"			2,75	11400	20,50	+ 11,2 ₆	+ 0,0,42 ₆	2,88 ₆	+ 0,0,148 ₆
	"			7,81	10080	21,92	+ 13,1 ₆	+ 0,0,72 ₆	2,89 ₆	+ 0,0,251 ₆
Kupfer Nr. 1 $W = 1,212 \Omega$ bei 22,40° C.			für + 0,001 Ω + 45,7 ₆							
von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, Draht von 0,1 mm Durchmesser; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	23.			1,40	8440	23,51	+ 1,3 ₆	+ 0,0,28 ₆	1,218 ₆	+ 0,0,23 ₆
	"			2,75	11420	23,75	+ 2,6 ₆	+ 0,0,56 ₆	1,219 ₆	+ 0,0,46 ₆
	"			7,86	10100	24,78	+ 4,4 ₆	+ 0,0,97 ₆	1,224 ₆	+ 0,0,79 ₆
Blei Nr. 1 $W = 2,04 \Omega$ bei 20,10° C.			für + 0,001 Ω + 38,7 ₆							
von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, Draht von 0,3 mm Durchmesser; bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1	25.			0,48	3220	20,92	+ 0,1 ₆	+ 0,0,08 ₆	2,04 ₆	+ 0,0,01 ₆
	"			2,72	11360	21,27	+ 0,2 ₆	+ 0,0,08 ₆	2,05 ₆	+ 0,0,03 ₆
	"			7,69	10000	21,85	+ 0,9 ₆	+ 0,0,27 ₆	2,05 ₆	+ 0,0,13 ₆

Juli 1906	Empfindlichkeit ϵ in Skalenteilen	J in Amp.	H in Gauss	t in $^{\circ}\text{C}$.	α in Skalenteilen	ΔW in Ohm	W_t in Ohm	$\frac{\Delta W}{W_t}$
	für +0,001 Ω							
	+76,2	0,57	3800	20,55	-13,0 ₄	-0,0,017 ₁	0,290 ₁	-0,0,058 ₉
26.	"	1,33	8200	20,75	-94,3 ₆	-0,0,123 ₇	0,290 ₃	-0,0,422 ₂
"	"	2,76	11420	21,19	-136,0	-0,0,165 ₃	0,290 ₆	-0,0,568 ₆
"	"	7,97	16160	22,95	-133,6	-0,0,175 ₃	0,292 ₅	-0,0,599 ₁
	für +0,1 Ω							
	+365,0 ₃	0,054	350	19,92	+1,6 ₅	+0,00042 ₉	4,067 ₀	+0,00010 ₅
27.	+384,6 ₀	0,110	720	20,16	+1,8 ₆	+0,00048 ₁	4,072 ₄	+0,00011 ₃
"	+384,1 ₃	0,220	1490	20,22	-13,3 ₆	-0,00047 ₃	4,073 ₇	-0,00065 ₃
"	+383,7 ₇	0,448	3000	20,27	-135,1	-0,0352 ₁	4,074 ₃	-0,00864 ₀
"	+383,8 ₅	1,43	8540	20,38	-207,3	-0,0540 ₃	4,077 ₅	-0,0132 ₀
"	+382,9 ₃	2,85	11680	20,48	-217,7	-0,0568 ₃	4,079 ₅	-0,0139 ₄
"	+382,5 ₁	8,03	16200	21,15	-231,4	-0,0605 ₁	4,094 ₅	-0,0147 ₆
	für +0,01 Ω							
	+255,8	0,030	220	19,89	-2,8	-0,0,010 ₆	2,825 ₆	-0,0,038 ₇
28.	"	0,066	470	19,51	-2,7 ₆	-0,0,010 ₆	2,820 ₆	-0,0,038 ₁
19.	+248,5	0,200	1330	27,20	-3,5	-0,0,014 ₁	2,926 ₇	-0,0,048 ₁
"	"	0,50	3400	27,62	-6,2	-0,0,024 ₆	2,832 ₅	-0,0,085 ₁
23.	+255,8	1,40	8440	20,20	-11,8	-0,0,046 ₁	2,830 ₁	-0,0,168 ₉
"	"	2,80	11480	20,30	-36,2	-0,0,110 ₃	2,831 ₁	-0,0,389 ₉

Kobalt Nr. 2

 $W = 0,290 \Omega$ bei $20,40^{\circ}\text{C}$.

von der Physik.-Techn. Reichsanstalt
freundlichst zur Verfügung gestellt; Band
von 0,2 mm Dicke und 0,5 mm Breite;
bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1

Nickel Nr. 3

 $W = 4,065 \Omega$ bei $19,83^{\circ}\text{C}$.

von Herkäs in Hanau bezogen,
Draht von 0,1 mm Durchmesser; in
Siegellack eingebettet nach Fig. 2

Eisen Nr. 2

 $W = 2,377 \Omega$ bei $23,60^{\circ}\text{C}$.

von Dieskau & Co. in Charlottenburg
bezogen, sogenannter Klavierdraht,
Durchmesser 0,2 mm; bifilare Spirale
in Wachs nach Fig. 1

23.	Eisen Nr. 3 $W = 4,875 \Omega$ bei $22,04^\circ \text{C}$. von Hartmann & Braun in Bocken- heim bezogen, Draht von 0,1 mm Durch- messer; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	für $+0,0152$ $+355,6$	1,40 2,80	8440 11460	20,20 30,30	- 11,8 - 38,3	- 0,0,046, - 0,0,110,	2,880, 2,881,	- 0,0,168, - 0,0,389,
25.	Eisen Nr. 3 $W = 4,875 \Omega$ bei $22,04^\circ \text{C}$. von Hartmann & Braun in Bocken- heim bezogen, Draht von 0,1 mm Durch- messer; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	für $+0,0152$ $+355,6$	0,20 0,57 1,00 1,30 2,68 7,70	1380 3800 6400 8100 11290 16000	23,30 23,20 23,10 23,11 23,16 23,50	+ 44,0 + 86,3 + 61,8 + 18,9 - 97,3 - 150,1	+ 0,0,123, + 0,0,242, + 0,0,178, + 0,0,058, - 0,0,278, - 0,0,422,	4,904, 4,902, 4,899, 4,900, 4,901, 4,909,	+ 0,0,252, + 0,0,495, + 0,0,354, + 0,0,108, - 0,0,558, - 0,0,859,
19.	Eisen Nr. 4 $W = 16,15 \Omega$ bei $22,4^\circ \text{C}$. von Hartmann & Braun in Bocken- heim bezogen, Draht von 0,05 mm Durchmesser; in Siegellack eingebettet nach Fig. 2	für $+0,01 \Omega$ $+77,7$ $+77,3$ $+76,8$ $+76,3$ $+75,3$	0,58 1,01 1,33 2,72 7,58	3580 6520 8800 11360 15960	21,32 21,67 22,12 22,68 24,61	+ 54,4, + 35,2 - 3,5 - 80,7 - 116,4	+ 0,00700, + 0,00455, - 0,00045, - 0,01057, - 0,01545,	16,06, 16,09, 16,12, 16,17, 16,32,	+ 0,0,436, + 0,0,283, - 0,0,028, - 0,0,654, - 0,0,947,
26.	Eisen Nr. 5 $W = 13,80 \Omega$ bei $20,60^\circ \text{C}$. derselbe Draht, wie Eisen Nr. 4, jedoch als bifilare Spirale in Wachs nach Fig. 1	für $+0,0152$ $+91,3$ $+91,6$ $+91,8$ $+92,1$ $+92,4$ $+92,6$	0,32 0,68 1,05 1,40 2,62 8,04	2150 4500 6820 8440 11190 16210	26,15 25,94 25,66 25,55 25,50 25,88	+ 30,9 + 44,2 + 20,8 - 27,5 - 107,2 - 150,3	+ 0,00398 + 0,00482 + 0,00226 - 0,00298 - 0,01160 - 0,01622	14,16, 14,15, 14,18, 14,12, 14,12, 14,15,	+ 0,0,0239 + 0,0,0841 + 0,0,0160 - 0,0,0211 - 0,0,0821 - 0,0,1146
24.	Dasselbe	für $+0,001 \Omega$ $+9,45$	7,53	15980	21,70	- 147,3	- 0,01559	13,87,	- 0,0,1124

Um einen besseren Überblick über die erhaltenen Resultate zu gewinnen, sind für sämtliche untersuchten Metalle die Widerstandsänderungen $\Delta W/W_0$ als Funktion der Feldstärke H

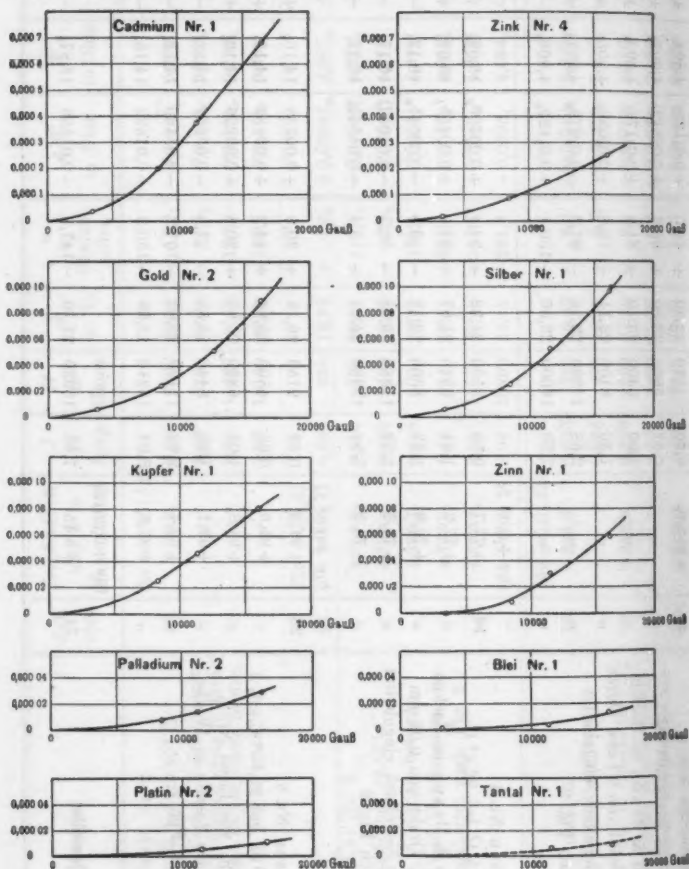


Fig. 6.

graphisch dargestellt (vgl. Fig. 6 u. 7). Dabei ist jedoch zu beachten, daß die Kurven zum Teil in verschiedenen Ordinatenmaßstäben aufgetragen sind und sich deshalb nicht ohne weiteres direkt miteinander vergleichen lassen.

Betrachtet man diese Kurven in bezug auf den all-

gemeinen Charakter der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Feldstärke, ohne zunächst auf die numerischen Werte Rücksicht zu nehmen, so fällt sofort auf, daß die ferromagnetischen Metalle (Fig. 7) sich gänzlich verschieden von den para- und diamagnetischen (Fig. 6) verhalten. Die untersuchten

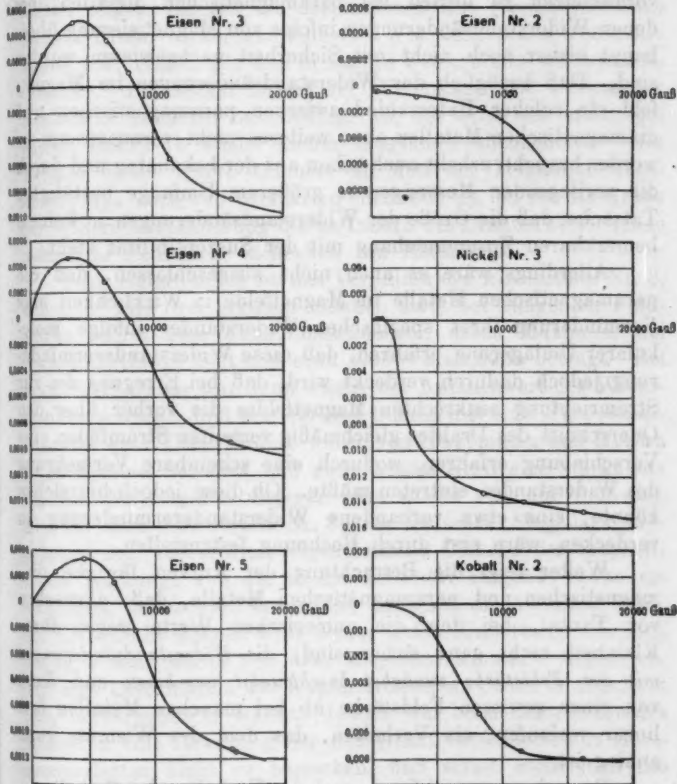


Fig. 7.

para- und diamagnetischen Metalle zeigen durchweg eine Widerstandsvermehrung im magnetischen Feld. Dies Resultat widerspricht insofern der in der Literatur vorhandenen Anschauung, als man bisher glaubte, bei paramagnetischen Metallen ein den diamagnetischen entgegengesetztes Verhalten annehmen zu müssen, d. h. eine Widerstandsverminderung infolge von Magneti-

sierung vorauszusetzen. Diese irrtümliche Auffassung beruht auf der nicht zutreffenden Annahme, daß paramagnetische Metalle sich bei der Magnetisierung ebenso verhalten wie ferromagnetische, also daß man die bei ferromagnetischen tatsächlich beobachteten Widerstandsverminderungen auch glauben voraussetzen zu dürfen bei paramagnetischen Metallen, bei denen Widerstandsänderungen infolge von Magnetisierung überhaupt bisher noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden sind. Daß bezüglich der Widerstandsänderungen im Magnetfeld ein solcher Unterschied zwischen paramagnetischen und diamagnetischen Metallen ohne weiteres nicht vorausgesetzt zu werden braucht, erhellt auch schon aus der bekannten und durch die vorliegenden Messungen in größerem Umfange bestätigten Tatsache, daß die Größe der Widerstandsänderungen in keinem bemerkbaren Zusammenhang mit der Suszeptibilität steht.

Allerdings wäre es auch nicht ausgeschlossen, daß die paramagnetischen Metalle im Magnetfelde in Wirklichkeit eine Verminderung ihres spezifischen Widerstandes infolge molekularer Umlagerung erfahren, daß diese Widerstandsverminderung jedoch dadurch verdeckt wird, daß bei Erregung des zur Stromrichtung senkrechten Magnetfeldes die vorher über den Querschnitt des Drahtes gleichmäßig verteilten Stromfäden eine Verschiebung erfahren, wodurch eine scheinbare Vermehrung des Widerstandes eintreten müßte. Ob diese jedoch hinreichen könnte, eine etwa vorhandene Widerstandsverminderung zu verdecken, wäre erst durch Rechnung festzustellen.

Weiter zeigt die Betrachtung der Kurven für die diamagnetischen und paramagnetischen Metalle, daß, abgesehen von Tantal, bei dem die numerischen Werte wegen ihrer Kleinheit nicht ganz sicher sind, die Widerstandsänderungen mit der Feldstärke zunächst beschleunigt zunehmen und dann von einer gewissen Feldstärke ab bei manchen Metallen fast linear verlaufen, ein Verhalten, das dem des Wismuts ganz analog ist.

Bemerkenswert ist ferner noch das Verhalten des *Palladiums*; bei diesem ging nämlich, wie bereits bei den Versuchen selbst erwähnt ist (vgl. p. 159), der Widerstand nach dem Aufhören der magnetisierenden Kraft *nicht momentan* wieder auf den Anfangswert zurück, wie bei den anderen Metallen, sondern erst nach etwa $\frac{1}{2}$ Minute. Diese Erscheinung wurde jedoch vorläufig nicht weiter verfolgt.

Ordnet man die diamagnetischen und paramagnetischen

Metalle entsprechend der Größe ihrer Widerstandsänderungen in starken Feldern, so ergibt sich folgende Reihe:

(Wismut), Kadmium, Zink, Silber, Gold, Kupfer, Zinn, Palladium, Blei, Platin, Tantal.

Ein von dem geschilderten wesentlich verschiedenes Verhalten zeigen dagegen die drei untersuchten ferromagnetischen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt. Wie auch schon früher bekannt war, zeigen alle drei in starken Feldern eine Widerstandsabnahme. Bei Kobalt nimmt der Widerstand mit wachsender Feldstärke zunächst beschleunigt ab, um dann von einem gewissen Punkt ab wieder immer langsamer abzunehmen. Der Verlauf dieser Kurve erinnert an den der Magnetisierungskurve, was auch von vornherein erklärlich ist, da für die Größe der Widerstandsänderung die im Innern des Drahtes herrschende induzierte Feldstärke sicherlich von Einfluß ist.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der Eisendrähte Nr. 3, 4 und 5; alle drei ergaben nämlich stets bei steigender Feldstärke zuerst eine Widerstandszunahme, deren Maximum bei etwa 4000 Gauss liegt und etwa 0,0004 bis 0,0005 beträgt. Bei etwa 8000 Gauss war dann wieder der Anfangswert des Widerstandes erreicht, und erst darüber hinaus trat eine Widerstandsabnahme ein. Diese Drähte waren von Hartmann und Braun in Bockenheim bezogen, und zwar besitzt Nr. 3 eine Stärke von 0,1 mm, Nr. 4 und 5 dagegen eine solche von nur 0,05 mm. Als bei dem Eisendraht Nr. 3, der zwischen Siegellack eingebettet lag, zuerst diese eigentümliche Umkehr der magnetischen Wirkung, von der in der Literatur nirgends etwas erwähnt ist, beobachtet wurde, lag zunächst die Annahme nahe, der Eisendraht könnte trotz seiner festen Einbettung sich noch bewegen oder würde von dem Magneten so stark angezogen, daß eine Deformation der Kupferstreifen, an denen er angelötet war, hervorgebracht würde. Jedoch war beim Einschalten des Magneten eine Bewegung der den Draht einschließenden Hartgummiplatten nicht zu bemerken, und selbst wenn man die letzteren absichtlich so stark, als es der Polabstand zuließ, mit der Hand bewegte, so wurden hierdurch Ausschläge des Galvanometers von nur etwa 3 bis 5 Skalenteilen hervorgerufen. Der gleichfalls zwischen Siegellack eingeschlossene 0,05 mm dicke Eisendraht Nr. 4 zeigt fast genau das gleiche Verhalten, trotzdem seine Eisenmasse nur etwa $\frac{1}{4}$ von der des Drahtes Nr. 3 beträgt. Es bliebe also zur Erklärung der beobachteten anfänglichen Widerstandsvergrößerung nur noch die Annahme übrig,

daß entsprechend der Dicke der Glimmerblättchen, um die die Drähte gewickelt waren, ein Stück der letzteren, begünstigt durch die hohe Permeabilität des Eisens, vielleicht longitudinal magnetisiert würde und demgemäß eine Widerstandsvergrößerung erführe. Deshalb wurde das Präparat Nr. 5 aus dem gleichen 0,05 mm dicken Draht, aber als *vollkommen flache* bifilare Spirale (auf Wachs) gewickelt. Jedoch auch hier ergab sich, wie aus den Kurven ersichtlich, ein ganz analoges Verhalten.

Allgemein allen Eisensorten scheint dieses eigentümliche Verhalten jedoch nicht zuzukommen. Es wurde nämlich schließlich noch der Eisendraht Nr. 2 untersucht, sogenannter Klavierdraht von 0,2 mm Dicke, der als bifilare Spirale zwischen Wachs gewickelt war; er sollte zu den Hauptversuchen eigentlich nicht benützt werden, weil diese Art der Montierung bei der verhältnismäßig großen Eisenmasse nicht sicher genug erschien; jedoch können die bei geringeren Feldstärken erhaltenen Resultate wohl als genügend beweiskräftig gelten. Dieser Draht zeigte von vornherein, schon bei den geringsten Feldstärken, eine *Widerstandsabnahme*. Es scheint sich also auch hier zu bestätigen, daß die magnetischen Eigenschaften des Eisens durch geringe Verunreinigungen und Zusätze stark verändert werden. Um vollkommene Klarheit in dieser Frage zu erzielen, wäre die Untersuchung einer möglichst großen Zahl von Eisensorten erforderlich, was einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben soll.

Nach diesen Beobachtungen erklärt es sich auch zwanglos, weshalb manche Forscher beim Eisen eine Widerstandsvermehrung, andere dagegen eine Widerstandsverminderung infolge transversaler Magnetisierung beobachteten.

Ein ähnliches Verhalten wie Eisen zeigte auch der *Nickel*-draht, indem auch hier bei zunehmender Feldstärke *zunächst eine Widerstandsvergrößerung* (im Maximum 0,0005 bei etwa 600 Gauss) und erst von einer Feldstärke von etwa 1000 Gauss ab eine *Widerstandsverminderung* eintrat.

Durch unsere Beobachtungen an Eisen und Nickel werden teilweise die Angaben von Hrn. Garbasso¹⁾ insofern bestätigt, als er ebenfalls für Eisen und Nickel eine Zunahme des Widerstandes bei transversaler Magnetisierung findet; nach ihm soll indessen das Maximum bei 3300 bez. 2200 Gauss liegen und den Wert 0,0026 bez. 0,0125 erreichen. Von einer späteren Abnahme des

1) A. Garbasso, Atti di Torino 27. p. 839. 1891; Naturwiss. Rundschau 6. p. 637. 1891.

Widerstandes bei wachsender Feldstärke unter den Anfangswert ist jedoch in der Arbeit des Hrn. Garbasso nichts erwähnt.

Eine genaue numerische Bestimmung der *remanenten* Widerstandsänderungen bei Eisen, Nickel und Kobalt konnte auf die angegebene Art nicht ausgeführt werden, weil die Drähte ja stets zwischen den Polen verbleiben mußten, und in diesem Falle die Wirkung des remanenten Feldes des Magneten nicht ausgeschaltet werden konnte. Jedoch sei erwähnt, daß bei Eisen Nr. 3, 4 und 5 nach dem Ausschalten des Magneten der Widerstand *stets* einen höheren Wert als zu Anfang besaß, *auch wenn die Feldstärke mehr als 8000 Gauss betragen hatte*, d. h. also, auch nachdem eine Widerstandsverminderung stattgefunden hatte. Nach den angegebenen Resultaten ist dies Verhalten auch ohne weiteres erklärlich, weil diese Eisendrähte in schwachen Magnetfeldern, also auch im remanenten Feld des Elektromagneten, eine Widerstandsvergrößerung zeigen.

Von den *ferromagnetischen* Metallen zeigt in *starken Feldern* Nickel die *größte Widerstandsverminderung*, dann folgt Kobalt und dann Eisen.

In bezug auf die Gesamtheit der Messungen sei noch ausdrücklich hervorgehoben, daß die einzelnen Punkte sich stets dem Verlaufe der Kurven gut einreihen, gleichviel in welcher zeitlichen Aufeinanderfolge die Messungen bei den verschiedenen Feldstärken ausgeführt wurden, d. h. gleichviel ob eine Messungsreihe bei steigender oder bei abnehmender Feldstärke, und ob sie an einem und demselben Tage, oder an verschiedenen Tagen durchgeführt wurde.

In dem vorliegenden Beobachtungsmaterial, das wir durch weitere Versuche noch auszudehnen beabsichtigen, ist nunmehr für eine größere Anzahl von Metallen das Verhalten ihrer Leitfähigkeit im magnetischen Feld mit Sicherheit festgestellt und somit eine breitere experimentelle Grundlage für die Theorie der Elektronenbewegung in Metallen gewonnen.

Zum Schlusse möchten wir auch an dieser Stelle den Herren Kandidaten Alfred Brasch und Georg Fuchs, die uns sowohl bei der Bestimmung der Feldstärken und der absoluten Widerstände der Metalldrähte, als auch bei den Berechnungen der Versuche, wertvolle Hilfe geleistet haben, unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule.

(Eingegangen 23. Oktober 1906).

**9. Die Plancksche Theorie der Strahlung und
die Theorie der spezifischen Wärme;
von A. Einstein.**

In zwei früheren Arbeiten¹⁾ habe ich gezeigt, daß die Interpretation des Energieverteilungsgesetzes der schwarzen Strahlung im Sinne der Boltzmannschen Theorie des zweiten Hauptsatzes uns zu einer neuen Auffassung der Phänomene der Lichtemission und Lichtabsorption führt, die zwar noch keineswegs den Charakter einer vollständigen Theorie besitzt, die aber insofern bemerkenswert ist, als sie das Verständnis einer Reihe von Gesetzmäßigkeiten erleichtert. In der vorliegenden Arbeit soll nun dargetan werden, daß die Theorie der Strahlung — und zwar speziell die Plancksche Theorie — zu einer Modifikation der molekular-kinetischen Theorie der Wärme führt, durch welche einige Schwierigkeiten beseitigt werden, die bisher der Durchführung jener Theorie im Wege standen. Auch wird sich ein gewisser Zusammenhang zwischen dem thermischen und optischen Verhalten fester Körper ergeben.

Wir wollen zuerst eine Herleitung der mittleren Energie des Planckschen Resonators geben, die dessen Beziehung zur Molekularmechanik klar erkennen läßt.

Wir benutzen hierzu einige Resultate der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme.¹⁾ Es sei der Zustand eines Systems im Sinne der molekularen Theorie vollkommen bestimmt durch die (sehr vielen) Variablen $P_1, P_2 \dots P_n$. Der Verlauf der molekularen Prozesse geschehe nach den Gleichungen

$$\frac{dP_\nu}{dt} = \Phi_\nu(P_1, P_2 \dots P_n), \quad (\nu = 1, 2 \dots n)$$

und es gelte für alle Werte der P_ν die Beziehung

$$(1) \quad \sum \frac{\partial \Phi_\nu}{\partial P_\nu} = 0.$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17. p. 132. 1905 u. 20. p. 199. 1905.

Es sei ferner ein Teilsystem des Systemes der P , bestimmt durch die Variablen $p_1 \dots p_m$ (welche zu den P , gehören), und es sei angenommen, daß sich die Energie des ganzen Systems mit großer Annäherung aus zwei Teilen zusammengesetzt denken lasse, von denen einer (E) nur von den $p_1 \dots p_m$ abhängt, während der andere von $p_1 \dots p_m$ unabhängig sei. E sei ferner unendlich klein gegen die Gesamtenergie des Systems.

Die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß die p_r in einem zufällig herausgegriffenen Zeitpunkt in einem unendlich kleinen Gebiete ($dp_1, dp_2 \dots dp_m$) liegen, ist dann durch die Gleichung gegeben¹⁾

$$(2) \quad dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} dp_1 \dots dp_m.$$

Hierbei ist C eine Funktion der absoluten Temperatur (T), N die Anzahl der Moleküle in einem Grammäquivalent, R die Konstante der auf das Grammmolekül bezogenen Gasgleichung.

Setzt man

$$\int_{dE} dp_1 \dots dp_m = \omega(E) dE,$$

wobei das Integral über alle Kombinationen der p_r zu erstrecken ist, welchen Energiewerte zwischen E und $E + dE$ entsprechen, so erhält man

$$(3) \quad dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE.$$

Setzt man als Variable P , die Schwerpunktskoordinaten und Geschwindigkeitskomponenten von Massenpunkten (Atomen, Elektronen), und nimmt man an, daß die Beschleunigungen nur von den Koordinaten, nicht aber von den Geschwindigkeiten abhängen, so gelangt man zur molekular-kinetischen Theorie der Wärme. Die Relation (1) ist hier erfüllt, so daß auch Gleichung (2) gilt.

Denkt man sich speziell als System der p_r ein elementares Massenteilchen gewählt, welches längs einer Geraden Sinusschwingungen auszuführen vermag, und bezeichnet man mit x bez. ξ momentane Distanz von der Gleichgewichtslage bez. Geschwindigkeit desselben, so erhält man

$$(2a) \quad dW = C e^{-\frac{N}{RT} E} dx d\xi$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170 u. f. 1903.

und, da $\int dx d\xi = \text{konst. } dE$, also $\omega = \text{konst.}$ zu setzen ist¹⁾:

$$(3a) \quad dW = \text{konst. } e^{-\frac{N}{RT} E} dE.$$

Der Mittelwert der Energie des Massenteilchens ist also:

$$(4) \quad \bar{E} = \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT} E} dE}{\int e^{-\frac{N}{RT} E} dE} = \frac{RT}{N}.$$

Formel (4) kann offenbar auch auf ein geradlinig schwingendes Ion angewendet werden. Tut man dies, und berücksichtigt man, daß zwischen dessen mittlerer Energie \bar{E} und der Dichte ρ_ν der schwarzen Strahlung für die betreffende Frequenz nach einer Planckschen Untersuchung²⁾ die Beziehung

$$(5) \quad \bar{E} = \frac{L^3}{8\pi\nu^3} \rho_\nu$$

gelten muß, so gelangt man durch Elimination von \bar{E} aus (4) und (5) zu der Reileighschen Formel

$$(6) \quad \rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^3}{L^3} T,$$

welcher bekanntlich nur die Bedeutung eines Grenzesetzes für große Werte von T/ν zukommt.

Um zur Planckschen Theorie der schwarzen Strahlung zu gelangen, kann man wie folgt verfahren.³⁾ Man behält Gleichung (5) bei, nimmt also an, daß durch die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität der Zusammenhang zwischen Strahlungsdichte und \bar{E} richtig ermittelt sei. Dagegen verläßt man Gleichung (4), d. h. man nimmt an, daß die Anwendung der molekular-kinetischen Theorie den Widerspruch mit der Erfahrung bedinge. Hingegen halten wir an den Formeln (2) und (3) der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme fest. Statt daß wir indessen gemäß der molekular-kinetischen Theorie

$$\omega = \text{konst.}$$

setzen, setzen wir $\omega = 0$ für alle Werte von E , welche den Werten $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon$ etc. nicht außerordentlich nahe liegen. Nur

1) Weil $E = ax^2 + b\xi^2$ zu setzen ist.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.

3) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. J. Ambr. Barth. 1906. §§ 149, 150, 154, 160, 166.

zwischen 0 und $0 + \alpha$, ε und $\varepsilon + \alpha$, 2ε und $2\varepsilon + \alpha$ etc. (wo bei α unendlich klein sei gegen ε) sei ω von Null verschieden, derart, daß

$$\int_0^{\alpha} \omega dE = \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\alpha} \omega dE = \int_{2\varepsilon}^{2\varepsilon+\alpha} \omega dE = \dots = A$$

sei. Diese Festsetzung involviert, wie man aus Gleichung (3) sieht, die Annahme, daß die Energie des betrachteten Elementargebildes lediglich solche Werte annehme, die den Werten $0, \varepsilon, 2\varepsilon$ etc. unendlich nahe liegen.

Unter Benutzung der eben dargelegten Festsetzung für ω erhält man mit Hilfe von (3):

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{\int E e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE}{\int e^{-\frac{N}{RT} E} \omega(E) dE} = \frac{0 + A \varepsilon e^{-\frac{N}{RT} \varepsilon} + A \cdot 2\varepsilon e^{-\frac{N}{RT} 2\varepsilon} \dots}{A + A e^{-\frac{N}{RT} \varepsilon} + A e^{-\frac{N}{RT} 2\varepsilon} + \dots} \\ &= \frac{\varepsilon}{e^{\frac{N}{RT} \varepsilon} - 1} \end{aligned}$$

Setzt man noch $\varepsilon = (R/N)\beta\nu$ (gemäß der Quantenhypothese), so erhält man hieraus:

$$(7) \quad \bar{E} = \frac{\frac{R}{N} \beta \nu}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1},$$

sowie mit Hilfe von (5) die Plancksche Strahlungsformel:

$$Q_{\nu} = \frac{8\pi}{L^3} \cdot \frac{R\beta}{N} \frac{\nu^3}{e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1}.$$

Gleichung (7) gibt die Abhängigkeit der mittleren Energie des Planckschen Resonators von der Temperatur an.

Aus dem Vorhergehenden geht klar hervor, in welchem Sinne die molekular-kinetische Theorie der Wärme modifiziert werden muß, um mit dem Verteilungsgesetz der schwarzen Strahlung in Einklang gebracht zu werden. Während man sich nämlich bisher die molekularen Bewegungen genau denselben Gesetzmäßigkeiten unterworfen dachte, welche für die Bewegungen der Körper unserer Sinnenwelt gelten (wir fügen

wesentlich nur das Postulat vollständiger Umkehrbarkeit hinzu), sind wir nun genötigt, für schwingungsfähige Ionen bestimmter Frequenz, die einen Energieaustausch zwischen Materie und Strahlung vermitteln können, die Annahme zu machen, daß die Mannigfaltigkeit der Zustände, welche sie anzunehmen vermögen, eine geringere sei als bei den Körpern unserer Erfahrung. Wir mußten ja annehmen, daß der Mechanismus der Energieübertragung ein solcher sei, daß die Energie des Elementargebildes ausschließlich die Werte 0 , $(R/N)\beta\nu$, $2(R/N)\beta\nu$ etc. annehmen könne.¹⁾

Ich glaube nun, daß wir uns mit diesem Resultat nicht zufrieden geben dürfen. Es drängt sich nämlich die Frage auf: Wenn sich die in der Theorie des Energieaustausches zwischen Strahlung und Materie anzunehmenden Elementargebilde nicht im Sinne der gegenwärtigen molekular-kinetischen Theorie auffassen lassen, müssen wir dann nicht auch die Theorie modifizieren für die anderen periodisch schwingenden Gebilde, welche die molekulare Theorie der Wärme heranzieht? Die Antwort ist nach meiner Meinung nicht zweifelhaft. Wenn die Plancksche Theorie der Strahlung den Kern der Sache trifft, so müssen wir erwarten, auch auf anderen Gebieten der Wärmetheorie Widersprüche zwischen der gegenwärtigen molekular-kinetischen Theorie und der Erfahrung zu finden, die sich auf dem eingeschlagenen Wege heben lassen. Nach meiner Meinung trifft dies tatsächlich zu, wie ich im folgenden zu zeigen versuche.

Die einfachste Vorstellung, die man sich über die Wärmebewegung in festen Körpern bilden kann, ist die, daß die einzelnen in denselben enthaltenen Atome Sinusschwingungen um Gleichgewichtslagen ausführen. Unter dieser Voraussetzung erhält man durch Anwendung der molekular-kinetischen Theorie (Gleichung (4)) unter Berücksichtigung des Umstandes, daß jedem Atom drei Bewegungsfreiheiten zuzuschreiben sind,

1) Es ist übrigens klar, daß diese Voraussetzung auch auf schwingungsfähige Körper auszudehnen ist, die aus beliebig vielen Elementargebilden bestehen.

für die auf das Grammäquivalent bezogene spezifische Wärme des Stoffes

$$c = 3 R n$$

oder — in Grammkalorien ausgedrückt —

$$c = 5,94 n,$$

wenn n die Anzahl der Atome im Molekül bedeutet. Es ist bekannt, daß diese Beziehung für die meisten Elemente und für viele Verbindungen im festen Aggregatzustand mit bemerkenswerter Annäherung erfüllt ist (Dulong-Petitsches Gesetz, Regel von F. Neumann und Kopp).

Betrachtet man jedoch die Tatsachen etwas genauer, so begegnet man zwei Schwierigkeiten, die der Anwendbarkeit der Molekulartheorie enge Grenzen zu ziehen scheinen.

1. Es gibt Elemente (Kohlenstoff, Bor und Silizium), welche im festen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur eine bedeutend kleinere spezifische Atomwärme besitzen als 5,94. Es haben ferner alle festen Verbindungen, in denen Sauerstoff, Wasserstoff oder mindestens eines der eben genannten Elemente vorkommen, eine kleinere spezifische Wärme pro Grammolekül als $n \cdot 5,94$.

2. Hr. Drude hat gezeigt¹⁾, daß die optischen Erscheinungen (Dispersion) dazu führen, jedem Atom einer Verbindung mehrere unabhängig voneinander bewegliche Elementarmassen zuzuschreiben, indem er mit Erfolg die ultraroten Eigenfrequenzen auf Schwingungen der Atome (Atomionen), die ultravioletten Eigenfrequenzen auf Schwingungen von Elektronen zurückführte. Hieraus ergibt sich für die molekularkinetische Theorie der Wärme eine zweite bedeutende Schwierigkeit, indem die spezifische Wärme — da die Zahl der beweglichen Massenpunkte pro Molekül größer ist als dessen Atomzahl — den Wert $5,94 n$ beträchtlich übersteigen müßte.

Nach dem Obigen ist hierzu folgendes zu bemerken. Wenn wir die Träger der Wärme in festen Körpern als periodisch schwingende Gebilde ansehen, deren Frequenz von ihrer Schwingungsenergie unabhängig ist, dürfen wir nach der Planckschen Theorie der Strahlung nicht erwarten, daß die

1) P. Drude, Ann. d. Phys. 14. p. 677. 1904.

spezifische Wärme stets den Wert $5,94 n$ besitze. Wir haben vielmehr zu setzen (7)

$$E = \frac{3R}{N} \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1}.$$

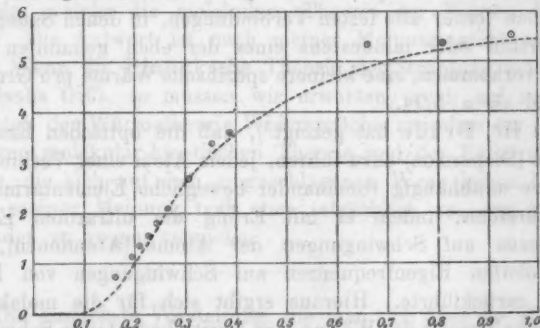
Die Energie von N solchen Elementargebilden, in Grammkalorien gemessen, hat daher den Wert

$$5,94 \frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1},$$

so daß jedes derartige schwingende Elementargebilde zur spezifischen Wärme pro Grammäquivalent den Wert

$$(8) \quad 5,94 \frac{\frac{\beta\nu}{T} \cdot \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta\nu}{T} - 1\right)^2}.$$

beiträgt. Wir bekommen also, indem wir über alle Gattungen von schwingenden Elementargebilden summieren, welche in dem



betreffenden festen Stoffe vorkommen, für die spezifische Wärme pro Grammäquivalent den Ausdruck¹⁾

$$(8a) \quad c = 5,94 \sum \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(\frac{\beta\nu}{T} - 1\right)^2}.$$

Die vorstehende Figur²⁾ zeigt den Wert des Ausdruckes (8) in Funktion von $x = (T/\beta\nu)$. Wenn $(T/\beta\nu) > 0,9$, unterscheidet

- 1) Die Betrachtung läßt sich leicht auf anisotrope Körper ausdehnen.
- 2) Vgl. deren gestrichelte Kurve.

sich der Beitrag des Gebildes zur molekularen spezifischen Wärme nicht beträchtlich vom Werte 5,94, der auch aus der bisher akzeptierten molekular-kinetischen Theorie sich ergibt; je kleiner ν ist, bei um so tieferen Temperaturen wird dies bereits der Fall sein. Wenn dagegen $(T/\beta\nu) < 0,1$, so trägt das betreffende Elementargebilde nicht merklich zur spezifischen Wärme bei. Dazwischen findet ein anfänglich rascheres, dann langsames Wachsen des Ausdruckes (8) statt.

Aus dem Gesagten folgt zunächst, daß die zur Erklärung der ultravioletten Eigenfrequenzen anzunehmenden schwingungsfähige Elektronen bei gewöhnlicher Temperatur ($T = 300$) zur spezifischen Wärme nicht merklich beitragen können; denn die Ungleichung $(T/\beta\nu) < 0,1$ geht für $T = 300$ über in die Ungleichung $\lambda < 4,8\mu$. Wenn dagegen ein Elementargebilde die Bedingung $\lambda > 48\mu$ erfüllt, so muß es nach dem Obigen bei gewöhnlicher Temperatur zur spezifischen Wärme pro Grammäquivalent nahezu den Beitrag 5,94 liefern.

Da für die ultraroten Eigenfrequenzen im allgemeinen $\lambda > 4,8\mu$ ist, so müssen nach unserer Auffassung jene Eigenschwingungen einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern, und zwar einen um so bedeutenderen, je größer das betreffende λ ist. Nach Drudes Untersuchungen sind es die ponderablen Atome (Atomionen) selbst, welchen diese Eigenfrequenzen zuzuschreiben sind. Es liegt also am nächsten, als Träger der Wärme in festen Körpern (Isolatoren) ausschließlich die positiven Atomionen zu betrachten.

Wenn die ultraroten Eigenschwingungsfrequenzen ν eines festen Körpers bekannt sind, so wäre also nach dem Gesagten dessen spezifische Wärme sowie deren Abhängigkeit von der Temperatur durch Gleichung (8a) vollkommen bestimmt. Deutliche Abweichungen von der Beziehung $c = 5,94n$ wären bei gewöhnlicher Temperatur zu erwarten, wenn der betreffende Stoff eine optische ultrarote Eigenfrequenz aufweist, für welche $\lambda < 48\mu$; bei genügend tiefen Temperaturen sollen die spezifischen Wärmen aller festen Körper mit sinkender Temperatur bedeutend abnehmen. Ferner muß das Dulong-Petitsche Gesetz sowie das allgemeinere Gesetz $c = 5,94n$ für alle Körper bei genügend hohen Temperaturen gelten, falls sich bei letzteren keine neuen Bewegungsfreiheiten (Elektronionen) bemerkbar machen.

Die beiden oben genannten Schwierigkeiten werden durch die neue Auffassung beseitigt, und ich halte es für wahrscheinlich, daß letztere sich im Prinzip bewähren wird. Daran, daß sie den Tatsachen exakt entspreche, ist natürlich nicht zu denken. Die festen Körper erfahren beim Erwärmen Änderungen der molekularen Anordnung (z. B. Volumänderungen), die mit Änderungen des Energieinhaltes verbunden sind; alle festen Körper, die elektrisch leiten, enthalten frei bewegliche Elementarmassen, die zur spezifischen Wärme einen Beitrag liefern; die ungeordneten Wärmeschwingungen sind vielleicht von etwas anderer Frequenz als die Eigenschwingungen der nämlichen Elementargebilde bei optischen Prozessen. Endlich aber ist die Annahme, daß die in Betracht kommenden Elementargebilde eine von der Energie (Temperatur) unabhängige Schwingungsfrequenz besitzen, ohne Zweifel unzulässig.

Immerhin ist es interessant, unsere Konsequenzen mit der Erfahrung zu vergleichen. Da es sich nur um rohe Annäherung handelt, nehmen wir gemäß der F. Neumann-Kopp'schen Regel an, daß jedes Element, auch wenn dasselbe abnorm kleine spezifische Wärme besitzt, in allen seinen festen Verbindungen den gleichen Beitrag zur molekularen spezifischen Wärme liefere. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Zahlen sind dem Lehrbuche der Chemie von Roskoe entnommen. Wir bemerken, daß alle Elemente von abnorm kleiner Atomwärme kleines Atomgewicht besitzen; dies ist nach unserer

Element	Spezifische Atomwärme	$\lambda_{\text{ber.}}$
S und P	5,4	42
Fl	5	33
O	4	21
Si	3,8	20
B	2,7	15
H	2,3	13
C	1,8	12

Auffassung zu erwarten, da *ceteris paribus* kleinen Atomgewichten große Schwingungsfrequenzen entsprechen. In der letzten Spalte der Tabelle sind die Werte von λ in Mikron angegeben, wie sie sich aus diesen Zahlen unter der Annahme,

daß letztere für $T = 300$ gelten, mit Hilfe der dargestellten Beziehung zwischen x und c ergeben.

Wir entnehmen ferner den Tabellen von Landolt und Börnstein einige Angaben über ultrarote Eigenschwingungen (metallische Reflexion, Reststrahlen) einiger durchsichtiger fester Körper; die beobachteten λ sind in nachstehender Tabelle unter „ $\lambda_{\text{beob.}}$ “ angegeben; die Zahlen unter „ $\lambda_{\text{ber.}}$ “ sind obiger Tabelle entnommen, soweit sie sich auf Atome von abnorm kleiner spezifischer Wärme beziehen; für die übrigen soll $\lambda > 48 \mu$ sein.

Körper	$\lambda_{\text{beob.}}$	$\lambda_{\text{ber.}}$
CaFl	24; 31,6	33; > 48
NaCl	51,2	> 48
KCl	61,2	> 48
CaCO ₃	6,7; 11,4; 29,4	12; 21; > 48
SiO ₂	8,5; 9,0; 20,7	20; 21

In der Tabelle enthalten NaCl und KCl nur Atome von normaler spezifischer Wärme; in der Tat sind die Wellenlängen ihrer ultraroten Eigenschwingungen größer als 48μ . Die übrigen Stoffe enthalten lauter Atome mit abnorm kleiner spezifischer Wärme (ausgenommen Ca); in der Tat liegen die Eigenfrequenzen dieser Stoffe zwischen $4,8 \mu$ und 48μ . Im allgemeinen sind die aus den spezifischen Wärmen theoretisch ermittelten λ erheblich größer als die beobachteten. Diese Abweichungen können vielleicht in einer starken Veränderlichkeit der Frequenz des Elementargebildes mit der Energie desselben ihre Erklärung finden. Wie dem auch sein mag, jedenfalls ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten λ hinsichtlich der Reihenfolge, sowie hinsichtlich der Größenordnung sehr bemerkenswert.

Wir wollen nun die Theorie noch auf den Diamanten anwenden. Die ultrarote Eigenfrequenz desselben ist nicht bekannt, läßt sich jedoch unter Zugrundelegung der dargelegten Theorie berechnen, wenn für einen Wert von T die molekulare spezifische Wärme c bekannt ist; das zu c gehörige x läßt sich aus der Kurve unmittelbar entnehmen, und man bestimmt hieraus λ nach der Beziehung $(TL/\beta\lambda) = x$.

Ich benutze die Beobachtungsergebnisse von H. F. Weber, die ich den Tabellen von Landolt und Börnstein entnahm (vgl. nachstehende Tabelle). Für $T = 331,3$ ist $c = 1,838$; hieraus folgt nach der angegebenen Methode $\lambda = 11,0 \mu$. Unter Zugrundelegung dieses Wertes sind die in der dritten Spalte der Tabelle nach der Formel $x = (TL/\beta\lambda)$ berechnet ($\beta = 4,86 \cdot 10^{-11}$).

T	c	x
222,4	0,762	0,1679
262,4	1,146	0,1980
289,7	1,854	0,2141
306,4	1,582	0,2312
331,3	1,838	0,2500
358,5	2,118	0,2705
413,0	2,661	0,3117
479,2	3,280	0,3615
520,0	3,631	0,3924
879,7	5,290	0,6688
1079,7	5,887	0,8147
1258,0	5,507	0,9493

Die Punkte, deren Abszissen diese Werte von x , deren Ordinaten die in der Tabelle angegebenen, aus Beobachtungen Webers ermittelten Werte von c sind, sollen auf der oben dargestellten x, c -Kurve liegen. Wir haben diese Punkte — mit Ringen bezeichnet — in die obige Figur eingetragen; sie liegen tatsächlich nahezu auf der Kurve. Wir haben also anzunehmen, daß die elementaren Träger der Wärme beim Diamanten nahezu monochromatische Gebilde sind.

Es ist also nach der Theorie zu erwarten, daß der Diamant bei $\lambda = 11 \mu$ ein Absorptionsmaximum aufweist.

Bern, November 1906.

(Eingegangen 9. November 1906.)

10. *Über Kapillarität und Tropfengröße;*
*Nachtrag*¹⁾;
 von *Friedrich Kohlrausch.*

Herr F. Louis Perrot hatte die Freundlichkeit, mich auf eine, von ihm mit Hrn. Ph. A. Guye ausgeführte umfassende, experimentelle und kritische Untersuchung über Tropfen aufmerksam zu machen. In zwei Abhandlungen²⁾ geben die Verfasser zunächst eine ausführliche Zusammenstellung der *Literatur* über Tropfen mit Inhaltsangabe und eingehender Besprechung. Dann folgen vielseitige Beobachtungen über das *Gewicht* und Abbildungen der *Gestalt hängender* sowie *rasch* oder *langsam* gebildeter *fallender Tropfen* an zahlreichen Flüssigkeiten, deren *Dichte* und aus Steighöhen abgeleitete *Oberflächenspannung* mitgeteilt wird. Die meisten Größen werden in mittlerer und in einer höheren Temperatur gemessen.

Die an 16 Körpern durchgeführten Messungen an fallenden, bei Zimmertemperatur langsam gebildeten Tropfen enthalten nun ein willkommenes Material, um die von Lord Rayleigh³⁾ aus Beobachtungen von tropfendem Wasser und von Hrn. Lohnstein⁴⁾ auf theoretischem Wege abgeleiteten Funktionen zu prüfen, in denen sich das Tropfengewicht durch den Halbmesser des Abtropfkreises und die Oberflächenspannung ausdrückt. Zu dieser Prüfung soll hier die Tabelle

1) Vgl. F. Kohlrausch, *Ann. d. Phys.* 20. p. 798—806. 1906.

2) Ph. A. Guye et F. Louis Perrot, *Étude critique sur l'emploi du compte-gouttes pour la mesure des tensions superficielles*, *Arch. des Sc. phys.* (4) 11. p. 225—265 und 345—389. 1901; *Étude expérimentale sur la forme et sur le poids des gouttes statiques et dynamiques*, *ibid.* (4) 15. p. 132—188. 1903.

3) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* (5) 48. p. 321—326. 1899.

4) Th. Lohnstein, *Ann. d. Phys.* 20. p. 237—268 und p. 606 bis 618. 1906.

benutzt werden, die ich (l. c.) als Mittel aus den beiden genannten Untersuchungen dadurch gebildet habe, daß die beiderseitig aufgestellten Formeln auf dieselbe Gestalt gebracht wurden.

Der zu prüfende Ausdruck gibt das Gewicht G des von horizontaler benetzter Kreisfläche vom Halbmesser r abgefallenen Tropfens einer Flüssigkeit von der Oberflächenspannung α als

$$(1) \quad G = r \alpha \cdot \Phi;$$

Φ ist eine Funktion von r/a , wo a die in der Theorie der Kapillarität häufig gebrauchte Größe bedeutet, deren Quadrat

$$a^2 = \frac{2\sigma}{\sigma} \quad (\sigma = \text{spez. Gew.})$$

die Steighöhenkonstante der Flüssigkeit darstellt.

Aus den Messungen von Guye und Perrot, in Verbindung mit der erwähnten Tabelle für Φ ¹⁾, erhält man nun die auf p. 193 zusammengestellten Prüfungsergebnisse.

Die ersten vier Spalten geben die Beobachtungen von Guye und Perrot²⁾; der Halbmesser der Kreisfläche, von welcher die Gewichte G langsam abtropften, war $r = 1,585$ mm. Alsdann folgt die Berechnung der Oberflächenspannung α , aus diesen Gewichten G unmittelbar in mg-Gew./mm erhalten, schließlich aber, um mit den, aus kapillaren Steighöhen gefundenen, von Guye und Perrot in C.G.S. angegebenen $[\alpha]_{\text{st}}$ vergleichbar zu werden, durch Multiplikation mit 9,809 ebenfalls in C.G.S. umgerechnet und mit $[\alpha]_{\text{Tr}}$ benannt.

1) Die Tabelle (l. c. Kohlrausch p. 305) lautet in ihrem, für die Messungen von Guye und Perrot in Betracht kommenden Teile:

$r/a = 0,4$	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$\Phi = 4,24$	4,11	4,02	3,96	3,89	3,84	3,80.

Um $\Phi(r/a)$ zu kennen, wird a als bekannt vorausgesetzt, also muß, um die Gleichung (1) zur Ermittlung von α aus dem Tropfgewicht zu benutzen, ein Annäherungsverfahren gebraucht werden, welches indessen rasch konvergiert. Man setzt probeweise z. B. $\Phi = 4,0$, berechnet α und a hiermit und korrigiert dann Φ nach dem nun erhaltenen r/a . Die zweite Rechnung führt in der Regel schon zum Ziel.

2) Zu entnehmen aus deren Tab. X und XII p. 373 und 393 der ersten zitierten Abhandlung.

	Messungen von Guye und Perrot				Berechnung der Oberfl.-Spannung aus G u. σ					
	Temperatur	Oberfl.-Spannung aus Steighöhe $[\alpha]_{st}$	Spez. Gewicht σ	Tropfen-Gewicht G	a	$\frac{r}{a}$	Φ	Oberfl.-Spannung aus Tropfen-Gewicht		
								mg-Gew.	$[\alpha]_{Tr}$	
		C.G.S.		mg-Gew.	mm	C.G.S.				
Äthylacetat	17,1°	29,6	0,9039	15,25	2,92	0,684	3,97	2,42	23,8	+ 0,2
Tetrachlorkohlenstoff	22,1	25,9	1,5810	16,19	1,83	0,866	3,86	2,65	26,0	+ 1
Valeroxym	17,6	27,3	0,8944	17,54	2,49	,637	4,00	2,77	27,1	- 2
Benzol	16,6	28,4	0,8818	18,69	2,58	,614	4,01	2,94	28,8	+ 4
Metaxylol	17,2	28,8	0,8676	18,44	2,59	,612	4,01	2,90	28,5	- 3
Piperidin	17,6	29,6	0,8647	19,75	2,68	,592	4,08	3,10	30,4	+ 8
Dimethylorthotoluidin	19,9	31,4	0,9281	20,88	2,66	,597	4,02	3,27	32,1	+ 7
Anisol	19,4	34,4	0,9927	22,92	2,69	,589	4,08	3,59	35,2	+ 8
Dimethylanilin	17,6	35,9	0,9582	24,08	2,80	,566	4,05	3,74	36,7	+ 8
Pyridin	19,1	36,4	0,9825	23,98	2,76	,575	4,04	3,74	36,6	+ 2
Metakresol	21,6	37,1	1,0324	23,35	2,69	,589	4,08	3,73	36,6	- 5
Benzonitril	19,6	38,1	1,0057	25,32	2,80	,566	4,05	3,94	38,7	+ 6
Acetophenon	17,5	38,7	1,0302	25,74	2,79	,568	4,05	4,01	39,4	+ 7
Äthylenbroml.	21,2	37,6	2,1686	23,51	1,88	,843	3,87	3,84	37,6	\pm
Nitrobenzol	15,0	43,1	1,2041	28,43	2,72	,588	4,08	4,45	43,6	+ 5
(Anilin)	19,0	40,9	1,0188	28,50	2,94	,588	4,07	4,41	43,9	(+ 2,4)

Bei *Anilin*, welches schon Guye und Perrot bezüglich der Tropfengröße als aus den übrigen Körpern herausfallend bezeichnen¹⁾, war die Übereinstimmung von vornherein ausgeschlossen; vielleicht waren hier die zu den Steighöhen und den Tropfversuchen gebrauchten Präparate nicht gleich.

Bei den 15 übrigen Stoffen beträgt die mittlere Abweichung zwischen den auf beiden Wegen gewonnenen $[\alpha] \pm 0,54$ oder etwa $\pm 1\frac{1}{2}$ Proz., womit man zufrieden sein wird. Allerdings überwiegen in $[\alpha]_{Tr} - [\alpha]_{St}$ die positiven Vorzeichen; die Resultate aus den Tropfversuchen sind im Mittel um etwa 0,3, d. h. gegen 1 Proz. größer. Eine systematische Abweichung in diesem Sinne war aber vielleicht zu erwarten.

Die Lord Rayleigh- und Lohnsteinschen Resultate und die aus diesen kombinierte Tabelle finden also in den Messungen von Guye und Perrot innerhalb des hier gebrauchten Gebietes von r/a eine gute Bestätigung.

Marburg, 1. Nov. 1906.

1) Siehe die erste Abhandlung p. 384 und Tab. XII p. 383. Mit der Oberflächenspannung 43,3 (vgl. unsere Rechnung) eingesetzt bildet das Anilin selbstverständlich nicht mehr diese Ausnahme.

(Eingegangen 5. November 1906.)

11. Bemerkungen
über die *Juliusche Galvanometeraufhängung*;
von *Walter P. White*.¹⁾

Bei der vielfach verwendeten Galvanometeraufhängung nach den Angaben von Prof. Julius²⁾ sind besonders zwei Punkte von Bedeutung: die Aufhängung an Schnüren oder Drähten und die Anordnung des Galvanometerkopfes im Schwerpunkte der Aufhängevorrichtung, um die Schwingungen zu eliminieren, welche das Gehänge fortwährend um seinen Schwerpunkt ausführt. Indessen ist es offensichtlich erwünscht, die drehenden Schwingungen möglichst zu schwächen. Die beste Methode, dieses Ergebnis zu gewährleisten, ist der Gegenstand beträchtlicher Meinungsverschiedenheiten gewesen.

Prof. Julius schreibt diese Schwingungen ungleichmäßigen Impulsen zu, welche sich von oben her längs der Aufhängungsdrähte fortpflanzen; und empfiehlt, die Drähte nach Möglichkeit einander gleich zu machen.³⁾ Er meint, daß die Hauptursache der Mißerfolge dort, wo Federn angewandt worden sind, in der mangelnden Gleichmäßigkeit der verschiedenen Federn liege.

Es ist jedoch keineswegs klar, daß Ungleichmäßigkeit in den Drähten eine wesentliche Ursache für drehende Schwingungen sein muß; zeigen doch an einzelnen Schnüren aufgehängte Körper solche Schwingungen in sehr deutlicher Weise, obgleich bei ihnen doch jeder Mangel an Gleichmäßigkeit ausgeschlossen ist. Sicher ist jedenfalls, daß wir bei aller auf die Drähte zu verwendenden Sorgfalt niemals von den Drehbewegungen frei werden können. Ich habe daher geglaubt⁴⁾, daß es ein aussichtsvollerer Weg sein dürfte, zunächst die Intensität der Schwingungen herabzusetzen und sie dann zu

1) Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

2) W. H. Julius, Wied. Ann. 56. p. 151. 1895; Zeitschr. f. Instrumentenk. 16. p. 267. 1896.

3) Wied. Ann. 56. p. 158. 1895.

4) W. P. White, Phys. Rev. 19. p. 323. 1904.

dämpfen. Das kann durch die Verwendung von Federn geschehen, und ich habe, hauptsächlich gestützt auf die Arbeiten anderer Forscher, den Nachweis dafür zu erbringen versucht, daß Federn, geeignet angewandt¹⁾, auf eine Schwächung, und nicht auf eine Verstärkung der drehenden Schwingungen hinwirken.

In einer jüngst in den Annalen veröffentlichten Arbeit²⁾ erwähnt Prof. Julius meine Beweisführung und erklärt dann, gleichsam als Protest, daß er gleichfalls Federn verwendet habe.

Ich bedaure lebhaft, wenn ich mich unabsichtlich einer Unhöflichkeit gegen Hrn. Prof. Julius schuldig gemacht haben sollte, indem ich es unterlassen habe, seine Mitteilung über die Verwendung von Federn zu erwähnen. Ich habe dies indessen nicht aus Versehen unterlassen. Die Frage, um welche es sich damals allein handelte, war die Verringerung der drehenden Schwingungen. Prof. Julius hatte, wie mir schien, sich bemüht, sehr deutlich zu betonen, daß er Federn ausschließlich als ein Mittel zur Vermeidung vertikaler Schwingungen anwendete und empfahl. Sein Vorschlag schien mir daher vollständig außerhalb meiner Diskussion zu liegen.

Der Hauptzweck der vorliegenden Mitteilung ist jedoch nicht, über eine unwichtige Prioritätsfrage zu reden, sondern auf einen anderen Punkt von praktisch größerer Bedeutung hinzuweisen, in welchem unsere einigermaßen verschiedenen Anschauungen über die bei den drehenden Schwingungen mitspielenden Kräfte die Konstruktion von Galvanometeraufhängungen beeinflussen werden.

Einerseits wird empfohlen, den Flüssigkeitsdämpfer unter dem Träger anzubringen.³⁾ Julius verwirft diese Anordnung entschieden⁴⁾ und besteht darauf, daß die Dämpfer sich auf gleicher Höhe mit dem Schwerpunkt befinden. Wir sind in unserem Institut unabhängig dazu gelangt, die erstere An-

1) d. h. für die äußerste Stabilität, die Methode ist wohl etwas raffiniert für gewöhnliche Praxis. Bei Drehspulengalvanometern z. B. sind die drehenden Schwingungen meist nicht störend.

2) W. H. Julius, Ann. d. Phys. 18. p. 206. 1905.

3) Vgl. z. B. F. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 10. Aufl. p. 48.

4) W. H. Julius, Ann. d. Phys. 18. p. 207. 1905.

ordnung für richtig zu halten, und finden in der Praxis, daß unsere Galvanometer mindestens ebenso ruhig sind, wenn ein einziger Dämpfer unter dem Träger angebracht wird. Wir hatten dieses Ergebnis bereits ehe wir den Versuch anstellten, aus theoretischen Gründen vorausgesehen und gewannen daher die feste Überzeugung, daß Hrn. Julius' Analyse des Problems, die ihn zu einer abweichenden Schlußfolgerung geführt hat, in gewissen Einzelheiten unvollständig sein müsse.

Der Grund, weshalb Hr. Julius den Dämpfer nicht unter den Schwerpunkt verlegen will, ist, daß dann von der Bewegung des Dämpfers herrührende seitliche Impulse Drehungen der Galvanometeraufhängung verursachen würden. Es ist recht bedauerlich, daß diese von Hrn. Prof. Julius vorausgesagte Wirkung nicht schärfer ausgeprägt ist, als sie sich tatsächlich erweist. Wenn nämlich der Dämpfer stark genug wäre, um drehende Schwingungen hervorzurufen, so würde er auch imstande sein, sie zu dämpfen. Da nun der einzige Grund für die Verwendung eines Dämpfers darin besteht, daß seine hemmende Wirkung auf Schwingungen im allgemeinen stärker ist als seine Schwingungen erregende Wirkung, so würde der tiefer angebrachte Dämpfer auf die Drehbewegungen schwächend wirken. Überdies würde ein Impuls, der zur Erzeugung einer rotatorischen Bewegung ausreicht, wenn er an der Unterseite des Systems angreift, dann eine translatorische Bewegung hervorrufen, wenn er dem Schwerpunkt gegenüber angreift. Drehbewegungen sind unerwünscht, aber translatorische Bewegungen sind in ihrer Wirkung auf das Galvanometer noch viel schlimmer.¹⁾ Wenn also der Dämpfer wirklich derart auf den Träger einwirkt, daß er ihn merklich bewegt, so ist die Nachbarschaft des Schwerpunktes für seine Anbringung der ungünstigste Platz.

In der Praxis hat ein zur Unterdrückung der langsamen pendelartigen Schwingungen der Aufhängung angeordneter Dämpfer wahrscheinlich sowieso wenig Einfluß auf die schnellen drehenden Bewegungen. Der ganze Vorteil der An-

1) Diese letzte Überlegung führt zu dem Schlusse, daß die Drähte ebenso gut am oberen Ende des Trägers befestigt werden könnten. Diesen Schluß habe ich auch in der Tat bestätigt gefunden.

bringung des Dämpfers weit unten besteht demnach hauptsächlich darin, daß es bequemer ist, ihn aus dem Wege zu schaffen, und daß die Konstruktion einfacher und handlicher wird.

Vor einigen Jahren hat Dr. Arthur L. Day in diesem Laboratorium eine andere Methode zur Vereinfachung der gebräuchlichen Dämpfungsvorrichtungen an der Juliusschen Aufhängung eingeführt. Diese Vereinfachung besteht in der Verwendung von zwei unsymmetrisch angeordneten Dämpfern an Stelle der üblichen Anordnung mit drei Dämpfern. Diese Methode läßt sich natürlich auf vorhandene Aufhängungen durch einfaches Fortlassen eines der jetzt angebrachten Dämpfer anwenden. Sie hat zwei Vorteile: einmal wird der auf dem Träger stehende Apparat leichter zugänglich, denn die noch verbleibenden Dämpfer können an der Wand befestigt werden, zweitens zeigte es sich, daß das Galvanometer sich viel ruhiger erwies, was der Hauptgrund war, die Abänderung vorzunehmen. Bei drei Dämpfern muß einer weiter in das Zimmer hinein verlegt werden, und dort wird er dann von den Schwingungen des Gebäudes ernstlicher beeinflußt.

Washington, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution, 16. Juli 1906.

(Eingegangen Ende Juli 1906¹.)

1) Der Abdruck wurde durch äußere Umstände verzögert; die Red.

12. Über die Lichtwirkung auf photographische Platten;

von P. H. Eykman und A. P. H. Trivelli.

Wenn man von dem alten Standpunkte ausging, daß die photographische Platte bis in die Tiefe sich entwickelt, lag es nahe, jedesmal, wenn man nur kurz exponieren konnte, extradick gegossene Platten zu verwenden um genügende Deckung zu erhalten, da eine gewöhnliche Platte ein zu flaves Bild geben würde. Dies gelingt aber nicht. In der Tageslichtphotographie könnte man das dem Umstande zuschreiben, daß das Licht eben nicht imstande sei genügend bis in die Tiefe einzudringen.

Dies gilt von Röntgenstrahlen *nicht* und doch geben dick und dünn gegossene Platten genau dasselbe Resultat.

Wir machten folgenden Versuch mit Platten der Trockenplattenfabrik Dr. C. Schleussner, Frankfurt a. M.

Versuch I. Eine sehr dünn, eine gewöhnliche und eine doppel dick gegossene Platte wurde zu gleicher Zeit den Röntgenstrahlen exponiert und beider gewöhnlichen Entwicklung zeigte sich kein Unterschied.

Da man dagegen einwenden könnte, daß die dickste Platte mehr Zeit brauche zur vollen Entwicklung in der Tiefe als eine dünnere Platte, haben wir Standentwicklung genommen, wobei die Zeit des längeren Eindringens ganz in Wegfall kommt.

Versuch II. Dieselben drei Plattensorten wie beim ersten Versuch wurden stufenweise bestrahlt während 20, 30, 40, 50 und 70 Sek., mit Glyzinstandentwicklung entwickelt während 55 Min., gaben ebenfalls keinen Unterschied, ebensowenig als folgende drei Versuche.

Versuch III. Dieselbe. Bestrahlung: 5, 10, 15, 20 und 25 Sek. Entwickelt: $1\frac{1}{2}$ Stunde.

Versuch IV. Dieselbe. Bestrahlung wie bei Versuch III. Entwickelt: $2\frac{1}{2}$ Stunde.

Versuch V. Dieselbe. Bestrahlung wie bei Versuch III. Entwickelt; 4 Std. 20 Min.

Zur näheren Betrachtung schnitten wir die nasse Schicht

der entwickelten Platte quer oder schief ab, so zeigt sich, daß nur die Oberfläche sich geschwärzt hat, daß aber die Tiefe der Schicht fast vollständig weiß bleibt. Die Arbeiten Neuhauss', Scheffers und Lehmanns haben dies Faktum durch eingehende mikroskopische Untersuchungen sicher gestellt.

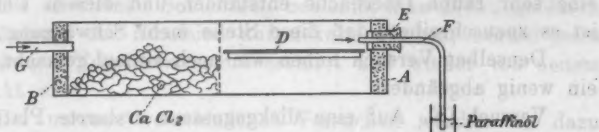
Man könnte denken, die Ursache liege daran, daß der Entwickler nicht genug in die Tiefe durchdringen könne; das dies aber nicht der Fall ist, lehrte uns folgender Versuch.

Versuch VI. Zwei fertige photographische Trockenplatten wurden für die Hälfte von neuem mit Bromsilbergelatine-Emulsion übergossen. Die eine wurde den Röntgenstrahlen und die andere dem gewöhnlichen Lichte exponiert. Nach Entwicklung zeigte die doppelt gegossene Schicht in beiden Fällen gestärkte Schwärzung. Es gelang stellenweise die obere Schicht wieder abzuheben und dann konnte man deutlich sehen, daß die untere Schicht ebensogut ein Bild trug wie die unbedeckt gebliebene Hälfte. Daraus geht hervor, daß die Kraft des Entwicklers nicht beim Durchdringen einer photographischen Schicht verloren geht. Es wäre weiter denkbar, daß die Licht-, bez. Röntgenstrahlen die photographische Schicht nur an ihrer freien Oberfläche beeinflussen konnten, da vielleicht die Anwesenheit von Luft, bez. Sauerstoff dabei erforderlich war. Dafür machten wir weiteren Versuch.

Versuch VII. Eine Glasplatte wird ziemlich dick mit photographischer Emulsion (bezogen von Dr. Stock, Berlin) übergossen und erstarren gelassen ohne zu trocknen. Nach der Exposition an Röntgenstrahlen wird auf die Mitte der Platte ein Papierstreifen gelegt, angedrückt und sofort wieder abgerissen. Der Streifen nimmt den oberflächigen Teil der Schicht mit. Die Oberfläche, die nur von den Strahlen beeinflusst sein sollte, ist also entfernt und doch zeigt nach Entwicklung diese Stelle auf der Platte ein sogar verstärktes Bild. Man wird daher zu der Annahme gezwungen, daß nur unter *Mitwirkung der physikochemischen Kräfte der freien Oberfläche die Einwirkung des Entwicklers auf die bestrahlten Partien zustande kommen kann.*

Um darüber weiter klar zu werden, ob die atmosphärische Luft bei der Plattenbereitung und Belichtung eine gewisse Rolle spielt, wurde folgender Versuch gemacht.

Versuch VIII. Wir fertigten drei der folgenden Apparate an. Ein liegendes Zylinderglas wird von beiden Seiten mittels Pfropfen *A* und *B* (vgl. Figur) verschlossen; durch ein kreisrundes Stück Mousseline *C* wird der Zylinder in zwei ungefähr gleiche Hälften geteilt. Die eine Abteilung wird mit CaCl_2 gefüllt, in der andern Abteilung wird eine kleine zu übergießende Glasplatte *D* horizontal gelagert. Hierfür ist in dem



Pfropfen *A* eine Öffnung *E* gelassen, wodurch der Gießlöffel gehen kann. Nach dem Guß wird die Öffnung mit einem Stöpsel verschlossen. Durch *B* steckt ein dünnes Rohr *G*, wodurch das betreffende Gas zugeleitet werden kann. Das Gas strömt wieder auf der anderen Seite heraus durch ein Rohr *F*, das am Ende unter Paraffinöl untergetaucht ist. Als Gase wurden gewählt:

1. Luft.
2. Sauerstofffreie Luft bereitet durch Durchleiten von Luft in eine Pyrogalllösung mit Kalilauge.
3. Sauerstoff bereitet aus Natrumperoxyd mit Wasser nach Reinigung durch Chromsäure.

Die Glaszylinder wurden aufgestellt in einen Dunkelschrank der sich im photographischen Dunkelzimmer befindet und worin die Gasapparate aufgestellt wurden. Die betreffenden Gase wurden einige Zeit durchgeleitet, einen Augenblick die Stöpsel aus *E* genommen, die Platten gegossen, rasch die Stöpsel wieder eingesetzt und die Gase fortwährend durchgeleitet bis sie trocken waren. Die Dunkelkammer wurde zum Trocknen der Platten ziemlich kräftig geheizt.

Die Glasröhren *F* und *G* wurden entfernt und die Öffnungen abgeschlossen. Die drei Glaszylinder wurden in schwarzes Papier gehüllt und so die Platten, sich noch in ihren eigenen Gasatmosphären befindend, den Röntgenstrahlen ausgesetzt. Danach wurden die kleinen Platten aus ihrem Behälter gezogen und zugleich entwickelt mit Standentwicklung.

Ein Unterschied war nicht zu konstatieren. Daraus ergibt sich, daß ein spezifischer Einfluß von der Atmosphäre nicht zu erwarten ist.

Es liegt also in logischem Begriff, daß eine raue Schicht stärkere Wirkung zeigt als eine glatte, da doch letztere weniger aktive Oberfläche bietet.

Bei der Platte vom Versuch VII ist durch das Abreißen eine sehr raue Oberfläche entstanden und diesem Umstand ist es zuzuschreiben, daß diese Stelle mehr Schwärzung zeigt.

Denselben Versuch haben wir noch einmal gemacht, aber ein wenig abgeändert.

Versuch IX. Auf eine dickgegossene erstarrte Platte fiel ein unregelmäßiges, viereckiges Papierstück; wir rissen dasselbe ab und nach dem Trocknen der Platte wurde selbige exponiert und entwickelt. Diese Stelle zeigt Verstärkung des Bildes.

Versuch X. Eine fertige Schleußnerplatte wurde in der Mitte unberührt gelassen, aber die zwei Enden wurden von neuem mit Emulsion übergossen und getrocknet. Eine Aufnahme in der Kassette zeigt nach Entwicklung ein verstärktes Bild.

Wir konnten feststellen, daß die untere Schicht nicht trocken zu sein braucht, daß man sie in erstarrtem Zustande von neuem übergießen könnte, ohne daß die freie Oberflächenwirkung der unterliegenden Schicht vernichtet wurde. Man muß also in der Photographie die Idee der *relativen* Oberflächengröße einführen, d. h. eine raue Oberfläche hat eine größere relative Oberfläche als eine glatte.

Verteilt man die Quantität Emulsion, die man für eine Platte bestimmter Größe verwenden will in zwei Teile, die man übereinander gießt nach dem Erstarren, so hat man zweimal mehr relative Oberfläche als wenn man die ganze Quantität auf einmal aufgegossen hätte und die Empfindlichkeit ist dadurch gesteigert.

Statt in zwei wird es gut sein die Emulsion in mehreren Teilschichten aufzutragen, zeigt sich doch, daß bei der gewöhnlichen Platte nur $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{10}$ der Dicke der Einwirkung des Entwicklers unterliegt.

Darin liegt also das Mittel die Emulsion ganz oder fast ganz auszunutzen. Wissenschaftlich kann man sich die Vergrößerung der Oberfläche verschieden denken. Wir sind zu

unserm Verfahren gelangt durch wiederholte schichtweise Übergießung. Es zeigt sich dabei vorteilhaft viel dünnere Schichten zu nehmen als bis jetzt gebräuchlich.

Das künstliche Rauhmachen, wie wir das machten durch rohes Abreiben kann sicher auf regelmäßiger Weise geschehen, so daß man eine sehr feine, sammetartige oder gegitterte Oberfläche erhält.

Die allerfeinste Schichtung bekommt man allerdings durch Zerstäubung der Emulsion auf eiskalte Platten, worauf jedes hingelangte Tröpfchen sofort erstarrt und wieder von neuem bedeckt wird.

Bei unseren verschiedenen Versuchen wurden wir dazu gebracht einen gewissen Unterschied anzunehmen zwischen der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf der photographischen Platte und des gewöhnlichen Lichtes.

Feuchtet man eine photographische Platte teilweise an, so werden die nassen und trockenen Stellen gleich stark von den Röntgenstrahlen beeinflusst. Mit gewöhnlichem Lichte aber bleiben die feuchten Stellen ganz erheblich zurück gegen die trockenen Stellen. Wir schrieben das dem Umstande zu, daß das gewöhnliche Licht von den feuchten Stellen teilweise reflektiert wird und darum nicht zur Geltung kommen kann. Darum haben wir den Versuch noch einmal wiederholt und die Platte von hinten belichtet, aber mit genau demselben Resultat.

Ein anderer Unterschied ergab sich bei physikalischer Entwicklung, welche bei den Röntgenstrahlen sich erheblich schwächer zeigte als bei dem gewöhnlichen Lichte. Vielleicht wirkt das ein Licht auf die Tatsache, daß Daguerreotyp- und Kollodionplatten für Röntgenstrahlen sehr unempfindlich sind, ist doch die Entwicklung dieser Platten eine physikalische.

Zum Schlusse müssen wir unserm stetigen Mitarbeiter und Freund, Hrn. W. F. F. Oppenoorth, cand. Bergingenieur, für seine Mithilfe besten Dank abstatten.

(Eingegangen 18. Oktober 1906.)

**13. Über die Poissonsche Konstante des
Kautschuks;
von Ludwig Schiller.**

Durch das Erscheinen der Arbeit von Frank¹⁾ über „die Analyse endlicher Dehnungen und die Elastizität des Kautschuks“ sehe ich mich veranlaßt, über einige Untersuchungen zu berichten, die ich in den letzten Monaten über den Poissonschen Koeffizienten des Kautschuks gemacht habe, und die sich zum Teil mit Abschnitt I und II der Frankschen Arbeit decken.

Der Gesichtspunkt, von dem ich ausging, war in erster Linie ein praktischer. Es handelte sich nämlich für mich darum, die Dickenänderung einer Kautschukplatte bei gegebener Verlängerung zu bestimmen, m. a. W. den Poissonschen Koeffizienten für verschiedene Verlängerungen anzugeben. Die meines Wissens letzterschienenen und ausführlichsten Tabellen hierüber sind diejenigen von Bjerkén²⁾, der das μ aus seinen Beobachtungen einfach als $\frac{b_a - b_e}{b_a} \cdot \frac{l_a}{l_e - l_a}$ berechnet hat, worin l_a, l_e, b_a und b_e Anfangs- und Endlänge, bez. -breite bedeuten, und dabei immer von demselben Anfangswert ausgegangen ist.

Nun zeigt sich aber in einer Arbeit von Röntgen³⁾, daß für schrittweises Vorgehen, d. h. wenn man μ jedesmal aus den durch jeden Zuwachs der Belastung entstandenen Dimensionsveränderungen berechnet, bei 2—5 Proz. Verlängerungen μ nahezu konstant bleibt. Ich habe dasselbe Resultat gefunden bei Dehnungen bis über 100 Proz. Hierbei habe ich μ auf folgende Weise aus den Beobachtungen errechnet:

Es sei b Breite, l Länge, b_a, l_a, b_e, l_e dasselbe wie oben. Dann ist

$$\frac{db}{dl} = -\mu \cdot \frac{b}{l}$$

1) O. Frank, Ann. d. Phys. 21. p. 602. 1906.

2) P. K. Bjerkén, Wied. Ann. 43. p. 818. 1891.

3) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 601. 1876.

oder

$$\int_b^a \frac{db}{b} = \mu \int_a^b \frac{dl}{l}$$

und hieraus

$$(1) \quad \mu = \frac{\log \frac{b_a}{b_s}}{\log \frac{l_s}{l_a}}$$

Auf diese Weise erhielt ich aus 19 Messungen durch verschiedene Kombinationen folgende Tabelle für μ :

1	2	3	4	5	6	7
Nr.	Dilatation der Längen- einheit	1000 μ =	b_a (mm)	b_s (mm)	l_s (mm)	l_a (mm)
1	0,023	457	10,487	10,376	258,5	252,6
2	0,048	462	10,376	10,262	264,8	258,5
3	0,074	453	10,262	10,148	271,4	264,8
4	0,104	509	10,148	10,010	278,8	271,4
5	0,105	581	10,148	9,997	279,1	271,4
6	0,132	500	10,377	9,871	285,9	258,7
7	0,022	434	10,484	10,389	258,6	253,0
8	0,047	478	10,389	10,271	264,9	258,6
9	0,073	528	10,271	10,137	271,5	264,9
10	0,101	462	10,137	10,019	278,5	271,5
11	0,783	500	9,300	7,999	390,6	289,0
12	0,829	490	9,300	7,923	400,8	289,0
13	0,829	472	9,313	7,923	400,8	284,6
14	0,048	459	10,487	10,262	264,8	252,6
15	0,074	457	10,376	10,148	271,4	258,5
16	0,104	482	10,262	10,010	278,8	264,8
17	0,047	457	10,484	10,271	264,9	253,0
18	0,073	503	10,389	10,137	271,5	258,6
19	0,101	494	10,271	10,019	278,5	264,9
20	1,021	472	10,342	7,420	243,9	120,7

Die Dicke des untersuchten Streifens betrug 1,07 mm. Irgend ein bestimmter Gang für die Werte von μ war nicht zu erkennen.

Von den Werten für die Dilatation der Längeneinheit in Kolumne 2 ist Nr. 1—6 und 14—16 bezogen auf eine Anfangs-

länge von 252,6 mm, Nr. 7—10 und 17—19 auf eine solche von 253,0 mm, Nr. 11—13 auf eine solche von 219,1 und Nr. 20 schließlich auf eine solche von 120,7, zu deren Charakteristik sich nur angeben läßt, daß sie ungefähr dem ungedehnten Zustande entsprachen, jedoch andererseits genügende Sicherheit boten, daß keine Quersalten mehr auftreten konnten. Kolumne 4—7 gibt die der jedesmaligen Berechnung für μ zugrunde gelegten beobachteten Werte an.

Als arithmetisches Mittel aus Kolumne 3 ergibt sich $1000 \mu = 480$, ein Wert, der infolge der großen Zahl von Beobachtungen wohl als ziemlich genau angenommen werden darf.

Aus dem derart gefundenen konstanten μ , definiert als $-\frac{db}{dl} \cdot \frac{l}{b}$, berechnet sich nun das variable μ' , welches ich nötig habe, wenn ich für endliche Dehnungen die Dickenänderung bestimmen will, folgendermaßen:

Aus Gleichung (1) ergibt sich

$$\left(\frac{l_2}{l_1}\right)^\mu = \frac{b_2}{b_1},$$

$$b_2 - b_1 = b_1 \frac{l_2^\mu - l_1^\mu}{l_1^\mu}.$$

Nun ist aber

$$\mu' = \frac{b_2 - b_1}{l_2 - l_1} \cdot \frac{l_1}{b_1},$$

also

$$(2) \quad \mu' = \frac{l_2^\mu - l_1^\mu}{l_2 - l_1} \cdot \frac{l_1}{l_1^\mu}.$$

Ich nehme nun auf Grund der obigen Beobachtungen $\mu = 0,480$ an, kann dann für jede beliebige Dehnung μ' berechnen und erhalte beispielsweise folgende Tabelle:

$\frac{l_2 - l_1}{l_1}$	1000 μ'	$\mu' \frac{(l_2 - l_1)}{l_1}$	$\frac{l_2 - l_1}{l_1}$	1000 μ'	$\mu' \frac{(l_2 - l_1)}{l_1}$
0,1	449	0,0449	0,9	295	0,2655
0,2	421	0,0842	1	283	0,283
0,3	394	0,1182	2	186	0,372
0,4	372	0,1488	3	162	0,486
0,5	354	0,1770	4	135	0,540
0,6	337	0,2022	5	115	0,575
0,7	321	0,2247	6	101	0,606
0,8	307	0,2456			

Diese Werte stimmen ziemlich gut mit den von Bjerkén angegebenen, haben jedoch wohl den Vorzug, daß nicht jeder einzelne speziellen Beobachtungsfehler unterliegt, sondern deren Einfluß durch die obige große Anzahl von Beobachtungen auf ein Minimum herabgedrückt ist und lediglich der gesetzmäßige Ablauf in vorliegender Tabelle zum Ausdruck kommt. Die Werte in der dritten Spalte $\mu' ((l_s - l_a)/l_a)$ geben direkt die spezifische Dickenänderung einer Platte für die spezifische Verlängerung $(l_s - l_a/l_a)$.

Selbstverständlich muß man bei Benutzung der Formel (2), wenn man $\mu = 0,5$ setzt, auf dieselben Werte für μ' kommen, wie sie Röntgen mit Benutzung der Formel

$$\frac{b}{l} = \mu = \frac{1}{l} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{1+l}} \right)^2$$

für μ erhält. Dies ist auch der Fall mit Ausnahme des letzten Wertes in der Röntgenschen Tabelle 0,112, den Röntgen für eine Verlängerung der Längeneinheit um 4,0 angibt, und der auf einem Rechenfehler beruhen muß. Die Berechnung hat den Wert 0,138 zu liefern.

Hrn. Franks und meine Resultate 0,46 und 0,480 zeigen eine kleine Verschiedenheit. Vielleicht ist dieselbe in Materialverschiedenheiten begründet, vielleicht aber auch zum Teil in folgendem Umstand:

In der Anordnung des Hrn. Frank verhält sich Länge zu Breite des Streifens wie 40:10. Nun ist aber ersichtlich, daß bei einer derartig relativ großen Breite des Kautschukbandes der hindernde Einfluß, der von den festgeklemmten Stellen auf die Kontraktion ausgeübt wird, ziemlich beträchtlich sein muß. Ich habe dies dadurch zu vermeiden gesucht, daß ich die Breite des Streifens sehr klein gegen seine Länge nahm in einem Verhältnis von ungefähr 1,6:35. Da die Anfangsbreite zwischen meinen Marken nur ca. 1 cm betrug, war ich natürlich genötigt, eine größere Genauigkeit bei den Breitenmessungen anzustreben, als sie mit einfachem Maßstab und Nonius zu erreichen ist. Diese lieferte mir die Benutzung einer Teilmaschine mit Mikroskopablesung. Die durchschnitt-

1) W. C. Röntgen, Pogg. Ann. 159. p. 612. 1876.

liche Genauigkeit der Ablesungen betrug 0,003 mm. Die Ursache der Abweichung meines Wertes für μ (0,480 gegen 0,46 des Hrn. Frank) dürfte vielleicht mit in der Benutzung des schmälereu Streifens zu suchen sein. Wenigstens ist der Sinn der Abweichung dementsprechend. Eine Versuchsreihe, die ich mit einer Platte von ungefähr quadratischer Fläche anstellte, lieferte mir auch tatsächlich folgende Tabelle:

b_a	b_s	l_s	l_a	1000 μ
21,102	19,994	271,7	241,9	464
19,994	18,781	312,2	271,7	454
21,102	18,781	312,2	241,9	457
21,049	19,927	273,9	248,6	467
21,049	18,775	313,2	248,6	455
19,927	18,775	313,2	273,9	444

Das Mittel für μ ergibt 0,457.

Selbstverständlich wurde auch hierbei die Breite zwischen zwei Marken in der Mitte der Platte gemessen. Vielleicht dürfte die Versuchsreihe als experimentelle Bestätigung für obige Überlegung angenommen werden, besonders da die Werte eine verhältnismäßig große Übereinstimmung zeigen.

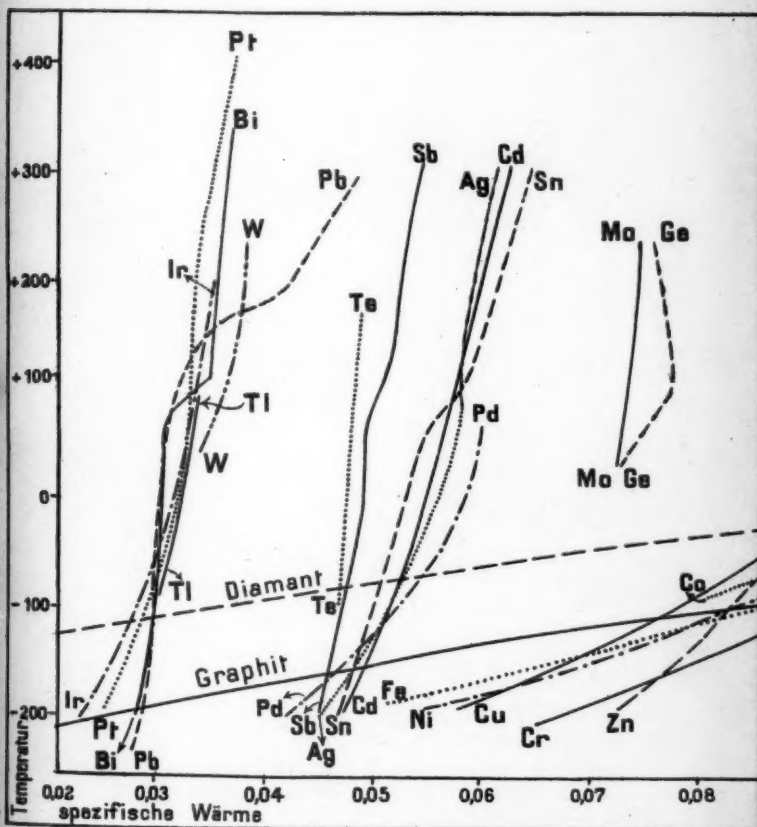
Der Einfluß der elastischen Nachwirkung auf die Beobachtungen wurde dadurch ausgeschaltet, daß zunächst eine entsprechende Zeit gewartet wurde (bei größeren Dehnungen nicht unbeträchtlich). Dann wurde in möglichst rascher Aufeinanderfolge eine Längen-, zwei Breiten- und nochmals eine Längenmessung vorgenommen und hieraus die arithmetischen Mittel genommen.

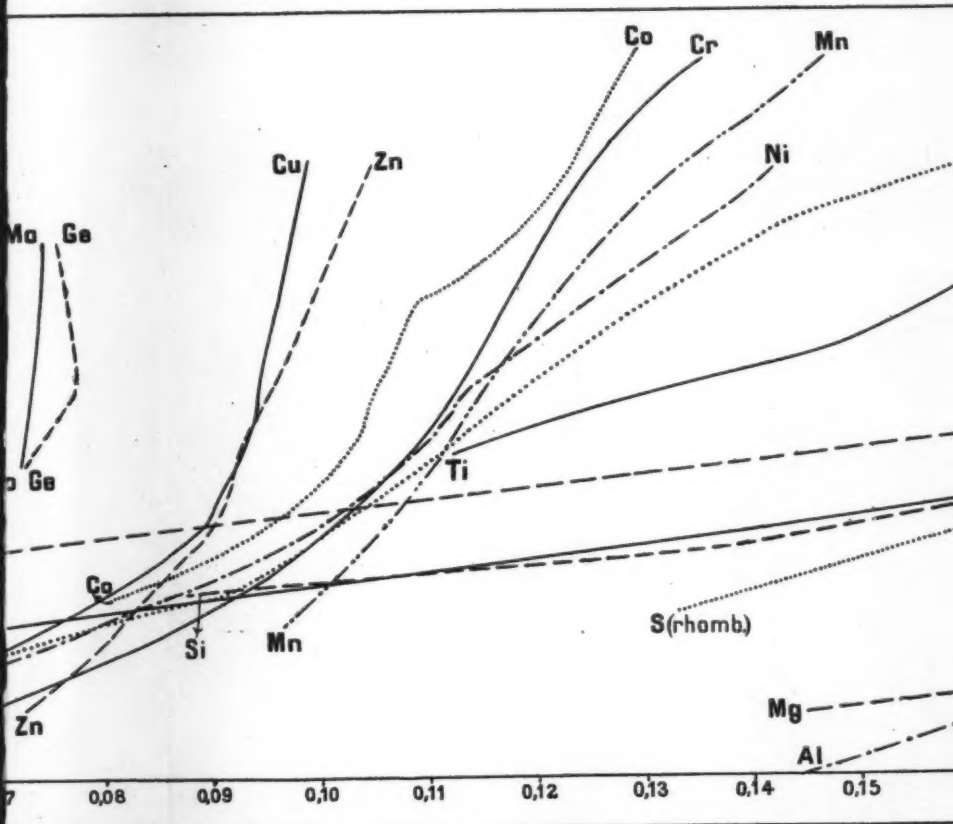
Leipzig, Physikal. Institut, November 1906.

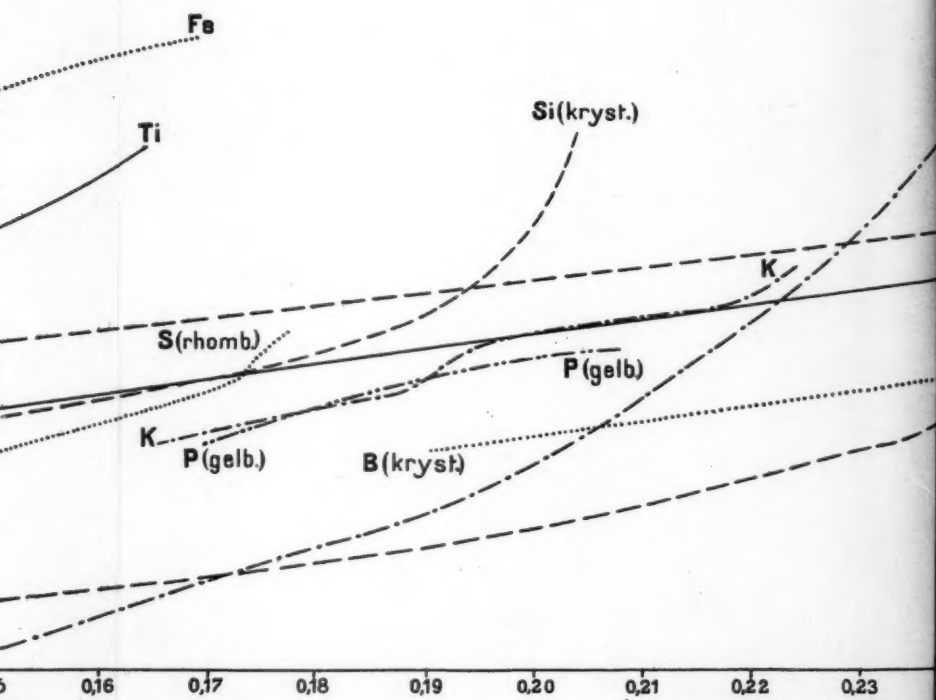
(Eingegangen 27. November 1906.)



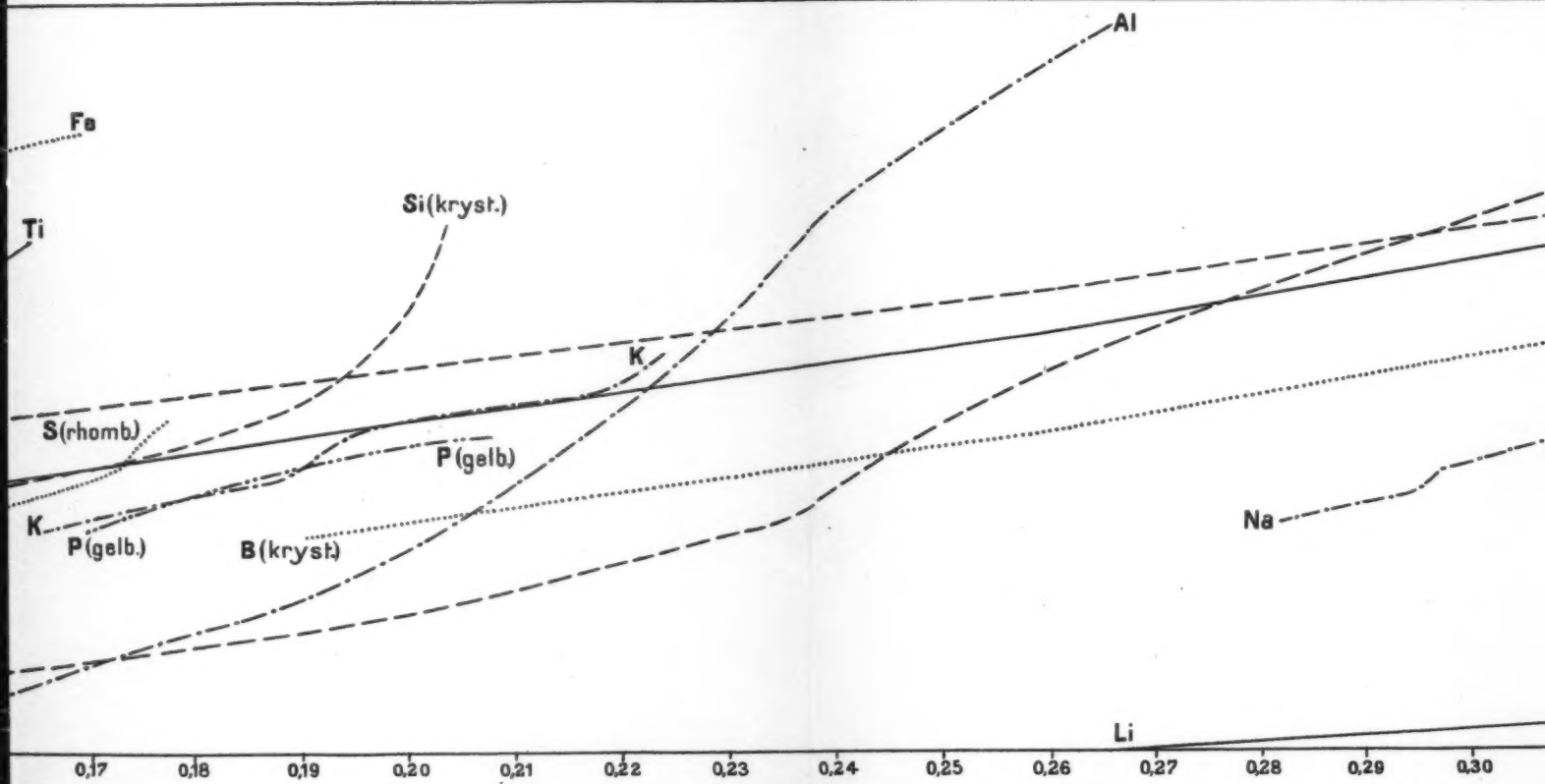








A.Wigand.



A. Wigand.

